ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK

ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



185. BAND   HEFT 4   DEZEMBER 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

W. Noddack und *H. J. Eichhoff*, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen. III. Die Lichtabsorption von Algensuspensionen. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 12. 9. 39) 241

P. H. Hermans und *P. Platzek*, Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratcellulosefäden. I. Die Doppelbrechung in ungequollenem Zustand. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 14. 10. 39) 260

P. H. Hermans und *P. Platzek*, Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratcellulosefäden. II. Die Doppelbrechung in gequollenem Zustand. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 10. 39) 280

Willi Klatt, Ebullioskopische Untersuchungen an Lösungen von Aziden und Cyaniden in Fluorwasserstoff. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 8. 3. 39) 306

Walter Hückel, *Irmgard Schneider* und *Willy Doll*, Über den Geltungsbereich der Arrheniusschen Beziehung bei Reaktionen in Lösungen. (Eingegangen am 26. 9. 39) 313

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie 321

Bücherschau

Georg Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik. 3. Aufl. . . . . [illegible]

E. Mitsche und M. Niessner, Angewandte Metallographie . . . . [illegible]

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen. Teil F II. Lief. 2. 8. Aufl. [illegible]

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen. Teil C. Lieferung 2. 8. Aufl. [illegible]

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Glazunov, *O. Starosta* und *V. Vondráček*, Experimenteller Beweis für die sekundäre Ausscheidung der Metalle an der Kathode bei der Elektrolyse komplexer Salze. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 39.)

K. Kanamaru und *T. Takada*, Das ζ-Potential an der Grenzfläche fester Körper/Wasser in Beziehung zur inneren micellaren bzw. kristallinischen Struktur der ersteren. II. Über die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei der Veränderung des micellaren Parallelitätsgrades. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 13. 11. 39.)

K. Kanamaru und *T. Takada*, Untersuchungen über die Oberflächenleitfähigkeit. I. Über die Oberflächenleitfähigkeit der Cellulose und deren Derivate in Beziehung zu ihrer Lyophilie. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 13. 11. 39.)

H. P. Meißner und *H.-J. Schumacher*, Die Reaktion einiger Alkylhalogenide mit Halogenwasserstoff. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 39.)

H. P. Meißner und *H.-J. Schumacher*, Der durch Chlor induzierte Zerfall des Diäthyläthers. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 39.)

Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen. III.

Die Lichtabsorption von Algensuspensionen.

Von

W. Noddack und **H. J. Eichhoff.**

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 39.)

In der vorliegenden Arbeit wird die Lichtstreuung von Algensuspensionen bestimmter Dichte in verschiedenen Spektralgebieten bestimmt. Dann wird eine neue Methode zur integrierenden Messung der Absorption trüber Medien beschrieben. Diese Methode wird zur Bestimmung der spektralen Lichtabsorption von Algensuspensionen benutzt. Aus der Absorption dieser Suspensionen und der der entfärbten Algen wird die Lichtabsorption des Chlorophylls in der lebenden Zelle berechnet.

I. Einleitung.

In einer vorangehenden Arbeit wurde die Assimilationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlten Lichtes untersucht. Als Versuchsobjekt diente die einzellige Alge Chlorella pyrenoidosa. Von dieser Alge wurden Suspensionen bestimmter normierter Dichte hergestellt und ihr Assimilationsvermögen gemessen. Die Resultate dieser Messungen zeigen die Gestalt der Intensitätskurve der Assimilation, sie erlauben aber noch keine Schlüsse auf die photochemische Wirkung der Strahlung, da die Lichtabsorption der photochemischen Systeme — der Algensuspensionen — nicht bekannt war. Die Messung der Lichtabsorption derartiger Suspensionen bereitet gewisse Schwierigkeiten, und zwar aus folgendem Grunde: Alle in der Natur vorkommenden assimilierenden Pflanzenteile, die Algen, Blätter, Stengel usw. stellen wegen ihres Aufbaues in optischer Beziehung trübe Medien dar, d. h. ein Teil des eingestrahlten Lichtes wird absorbiert, ein zweiter nach vorn, nach hinten und nach den Seiten gestreut. Die Absorption und das Streuvermögen hängen von der Wellenlänge des Lichtes und von der Struktur der Pflanzenteile ab, und es lassen sich bisher keine Beziehungen angeben, aus denen man die wahre Lichtabsorption derartiger streuender Medien berechnen könnte.

Man hat daher bei allen Assimilationsversuchen, die auf eine Berechnung der photochemischen Ausbeute abzielten, entweder die

Lichtabsorption unrichtig gemessen oder ihre Messung zu umgehen versucht.

Bei den Versuchen von Brown und Escombe[1]) mit lebenden Blättern wurde die Lichtenergie vor und hinter dem assimilierenden Blatt bestimmt. Bei anderen Anordnungen versuchte man, die Lichtabsorption des assimilierenden Blattes mit der des nichtassimilierenden zu vergleichen, oder man maß die Durchlässigkeit des grünen und des gebleichten Blattes. Alle diese Methoden gestatten keine exakten Schlüsse auf die wahre Lichtabsorption der Pflanzenteile. Warburg und Negelein[2]) suchten daher bei ihren Assimilationsversuchen mit Algensuspensionen die Absorptionsmessung in der Weise zu umgehen, daß sie die Reaktionströge nach innen zu verspiegelten und die Suspensionen so dicht wählten, daß eine Vergrößerung der Algendichte keine Erhöhung der Assimilationsgeschwindigkeit mehr ergab. Warburg und Negelein nahmen an, daß sie dann die Lichtabsorption ihrer Suspensionen mit genügender Genauigkeit gleich 1 setzen könnten. Diese Methode hat nach unserer Ansicht mehrere Nachteile:

Erstens atmen derartig dichte Suspensionen sehr stark, bei kleinen Lichtintensitäten wird daher die Atmungskorrektur der Assimilation erheblich größer als der beobachtete Lichtwert und die unvermeidlichen Schwankungen der Atmungswerte von Versuch zu Versuch tragen eine Unsicherheit in die Berechnung der photochemischen Ausbeute. Die Schwankungen, die Warburg und Negelein bei der Auswertung ihrer Versuche in bezug auf das Quantenäquivalent erhielten, dürften zum größten Teil durch die erhebliche Atmungskorrektur bedingt sein. Zweitens befinden sich die Algen bei der Anordnung von Warburg und Negelein in einem sehr verschiedenen Belichtungszustande. Die vorderen, dem Licht zugekehrten Algen, erhalten das meiste Licht, die dahinterliegenden weniger und die an der Rückseite des Gefäßes befinden sich im Dunkeln. Besäße die Intensitätskurve der Assimilation — wie dies Warburg und Negelein annahmen — eine merkliche Krümmung in dem benutzten Gebiet, so wäre eine einwandfreie Berechnung der Lichtausbeute überhaupt nicht möglich. Die Resultate unserer vorangehenden Arbeit zeigen allerdings, daß dieser Fehler wegen des fast gradlinigen Anstieges der Kurve in dem von Warburg und Negelein verwendeten Intensitätsgebiet im Rot nur gering ist.

[1]) Brown und Escombe, Proc. Roy. Soc. London (B) **76** (1903).

[2]) Warburg und Negelein, Z. physik. Chem. **102** (1922) 235.

Drittens läßt die Methode des spiegelnden Troges doch eine gewisse Unsicherheit über die Eigenabsorption der Algen bestehen. Nimmt man an, daß die spiegelnde Silberschicht ein Reflexionsvermögen von 0·90 besitzt, so kann bei einem Strahlengang, der zu mehrfachen Reflexionen an der Silberschicht führt, ein merklicher Teil der eingestrahlten Energie von der Wandung absorbiert werden. Ebensowenig läßt sich bei dieser Methode der vollständigen Lichtabsorption etwas darüber aussagen, ob das gesamte Licht von dem Chlorophyll der Chromatophoren oder zum Teil von der übrigen Algensubstanz absorbiert wird.

Diese Gründe waren es hauptsächlich, die uns veranlaßten, mit dünneren Algensuspensionen zu arbeiten. Damit ergab sich aber von selbst die Frage nach einer genauen Messung der Lichtabsorptionen dieser Suspensionen. Im Laufe der Jahre wurde eine ganze Reihe von Methoden auf ihre Brauchbarkeit hin durchprobiert. Im folgenden sollen zwei von ihnen näher beschrieben werden: Die Streuungsmessung mittels der Photozelle und die integrierende Absorptionsbestimmung mit dem Ellipsoidphotometer.

II. Die Messung der Lichtstreuung von Algensuspensionen.

Zur Messung des nach den verschiedenen Richtungen gestreuten Lichtes wurde die in der Abb. 1 dargestellte Einrichtung verwendet.

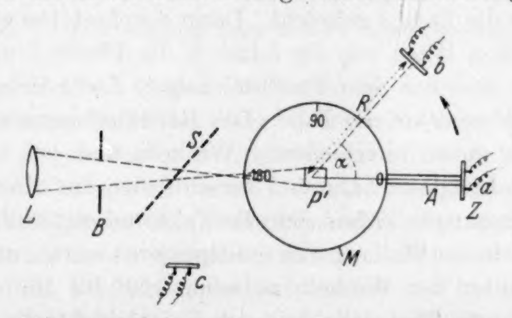


Abb. 1. Anordnung für die Streuungsmessung.

Der Trog mit der Algensuspension P' stand auf einem Tisch in der Mitte des Teilkreises M (es wurde derselbe Trog, wie in Abschnitt III verwandt). Am Ende des schwenkbaren Armes A befand sich die Photozelle Z. Der Abstand Trogmitte—Photozelle war so bemessen, daß einerseits die Dimensionen des Troges keinen großen Einfluß auf die Form der Streukurve hatten, andererseits der Aus-

Lichtabsorption unrichtig gemessen oder ihre Messung zu umgehen versucht.

Bei den Versuchen von Brown und Escombe[1]) mit lebenden Blättern wurde die Lichtenergie vor und hinter dem assimilierenden Blatt bestimmt. Bei anderen Anordnungen versuchte man, die Lichtabsorption des assimilierenden Blattes mit der des nichtassimilierenden zu vergleichen, oder man maß die Durchlässigkeit des grünen und des gebleichten Blattes. Alle diese Methoden gestatten keine exakten Schlüsse auf die wahre Lichtabsorption der Pflanzenteile. Warburg und Negelein[2]) suchten daher bei ihren Assimilationsversuchen mit Algensuspensionen die Absorptionsmessung in der Weise zu umgehen, daß sie die Reaktionströge nach innen zu verspiegelten und die Suspensionen so dicht wählten, daß eine Vergrößerung der Algendichte keine Erhöhung der Assimilationsgeschwindigkeit mehr ergab. Warburg und Negelein nahmen an, daß sie dann die Lichtabsorption ihrer Suspensionen mit genügender Genauigkeit gleich 1 setzen könnten. Diese Methode hat nach unserer Ansicht mehrere Nachteile:

Erstens atmen derartig dichte Suspensionen sehr stark, bei kleinen Lichtintensitäten wird daher die Atmungskorrektur der Assimilation erheblich größer als der beobachtete Lichtwert und die unvermeidlichen Schwankungen der Atmungswerte von Versuch zu Versuch tragen eine Unsicherheit in die Berechnung der photochemischen Ausbeute. Die Schwankungen, die Warburg und Negelein bei der Auswertung ihrer Versuche in bezug auf das Quantenäquivalent erhielten, dürften zum größten Teil durch die erhebliche Atmungskorrektur bedingt sein. Zweitens befinden sich die Algen bei der Anordnung von Warburg und Negelein in einem sehr verschiedenen Belichtungszustande. Die vorderen, dem Licht zugekehrten Algen, erhalten das meiste Licht, die dahinterliegenden weniger und die an der Rückseite des Gefäßes befinden sich im Dunkeln. Besäße die Intensitätskurve der Assimilation — wie dies Warburg und Negelein annahmen — eine merkliche Krümmung in dem benutzten Gebiet, so wäre eine einwandfreie Berechnung der Lichtausbeute überhaupt nicht möglich. Die Resultate unserer vorangehenden Arbeit zeigen allerdings, daß dieser Fehler wegen des fast gradlinigen Anstieges der Kurve in dem von Warburg und Negelein verwendeten Intensitätsgebiet im Rot nur gering ist.

---

[1]) Brown und Escombe, Proc. Roy. Soc. London (B) **76** (1903).

[2]) Warburg und Negelein, Z. physik. Chem. **102** (1922) 235.

Drittens läßt die Methode des spiegelnden Troges doch eine gewisse Unsicherheit über die Eigenabsorption der Algen bestehen. Nimmt man an, daß die spiegelnde Silberschicht ein Reflexionsvermögen von 0·90 besitzt, so kann bei einem Strahlengang, der zu mehrfachen Reflexionen an der Silberschicht führt, ein merklicher Teil der eingestrahlten Energie von der Wandung absorbiert werden. Ebensowenig läßt sich bei dieser Methode der vollständigen Lichtabsorption etwas darüber aussagen, ob das gesamte Licht von dem Chlorophyll der Chromatophoren oder zum Teil von der übrigen Algensubstanz absorbiert wird.

Diese Gründe waren es hauptsächlich, die uns veranlaßten, mit dünneren Algensuspensionen zu arbeiten. Damit ergab sich aber von selbst die Frage nach einer genauen Messung der Lichtabsorptionen dieser Suspensionen. Im Laufe der Jahre wurde eine ganze Reihe von Methoden auf ihre Brauchbarkeit hin durchprobiert. Im folgenden sollen zwei von ihnen näher beschrieben werden: Die Streuungsmessung mittels der Photozelle und die integrierende Absorptionsbestimmung mit dem Ellipsoidphotometer.

II. Die Messung der Lichtstreuung von Algensuspensionen.

Zur Messung des nach den verschiedenen Richtungen gestreuten Lichtes wurde die in der Abb. 1 dargestellte Einrichtung verwendet.

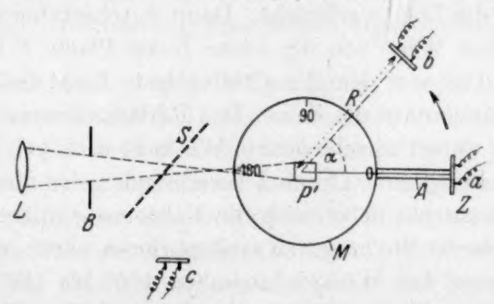


Abb. 1. Anordnung für die Streuungsmessung.

Der Trog mit der Algensuspension P' stand auf einem Tisch in der Mitte des Teilkreises M (es wurde derselbe Trog, wie in Abschnitt III verwandt). Am Ende des schwenkbaren Armes A befand sich die Photozelle Z. Der Abstand Trogmitte—Photozelle war so bemessen, daß einerseits die Dimensionen des Troges keinen großen Einfluß auf die Form der Streukurve hatten, andererseits der Aus-

schlag des Galvanometers selbst bei der geringsten Streuung noch genügend groß war. Der Abstand der Linse L vom Trog wurde so gewählt, daß das Lichtbündel dieselbe Divergenz besaß wie bei den Assimilationsversuchen. Während der Messungen stand die ganze Einrichtung in einem Kasten mit innen geschwärzten Wänden. Füllt man den Trog P' mit einer dichten Algensuspension und belichtet ihn mit monochromatischem grünem Licht, so strahlt der Trog nach allen Seiten intensiv grün, ein Zeichen dafür, daß die Suspension das auffallende Licht stark streut. Im roten Licht ist die Streuung ebenfalls erheblich. Bei dünnen Algensuspensionen erweist sich die Lichtstreuung nach der Seite als geringer, sie ist aber auch hier deutlich erkennbar. Befindet sich in dem Trog Wasser bzw. Carbonatlösung, so beobachtet man, daß die Streuung nach der Seite gering ist.

Wir maßen die Streuung unter verschiedenen Winkeln, indem wir die Photozelle — mit 0° beginnend — in der Pfeilrichtung (Abb. 1) schwenkten und den Photostrom von 5° zu 5° bestimmten. Diese Messung ließ sich in dem Winkelbereich von 0° bis 160° direkt ausführen. Bei weiterem Schwenken hätte die Zelle das Lichtbündel überschattet. Aus diesem Grunde mußte die Streuung im Bereich von 160° bis 180° indirekt gemessen werden. In den Strahlengang wurde die planparallele Glasplatte S unter 45° Neigung gestellt und die Photozelle in die Lage c gebracht. Dann durchsetzten etwa 70% des Lichtes auf dem Wege von der Linse L die Platte S und fielen auf den Trog P. Das von dem Trog reflektierte Licht fiel wieder auf S und ein Teil davon auf die Zelle. Das Reflexionsvermögen der Glasplatte wurde unter verschiedenen Winkeln und bei verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Durch Überschneiden der direkten und der indirekten Messungen ließen sich die Faktoren ermitteln, mit denen die Meßwerte in der Stellung c zu multiplizieren waren, um die wahren Streuwerte unter den Winkeln zwischen 160° bis 180° zu erhalten.

Die benutzte Photozelle war eine Sperrschichtzelle nach Lange von kreisrunder Form mit einem Durchmesser von 3·75 cm. Diese Photozellen haben für den vorliegenden Zweck vor den Thermosäulen den Vorteil, daß sie fast nur auf sichtbares Licht ansprechen. und daß man so den Wärmeausgleich zwischen den einzelnen Messungen nicht abzuwarten braucht. Zur Messung des Photostromes diente ein Spiegelgalvanometer nach Zernicke. Da die Photoströme sehr verschieden groß waren, lag das Galvanometer in einem ver-

änderlichen Nebenschluß. Für die Daten der Tabelle 1 wurden alle Messungen auf die größte Empfindlichkeit umgerechnet.

Die Lichtstreuung wurde an Algensuspensionen verschiedener Dichte bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. In der Abb. 2 ist die Form einer derartigen Streukurve (einer dichten Suspension) in Polarkoordinaten wiedergegeben. *A* bis *B* gibt die Richtung des einfallenden Lichtes an, *P'* ist der Trog mit der Suspension. Die Streukurve besteht aus zwei Teilen *a* und *b*, das Minimum der Streuung liegt bei etwa 90°. Der lange spitze Teil *A* bis *C* wird durch die Reflexion der vorderen Trogwand hervorgerufen. Subtrahiert man diesen Teil, so ergibt sich

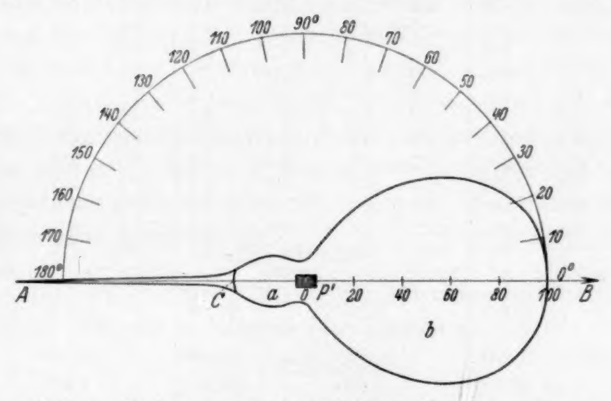


Abb. 2. Lichtstreuung einer dichten Algensuspension.

der bei *C* eingezeichnete Bogen. Mißt man die Streuung von Suspensionen verschiedener Dichte bei einer bestimmten Wellenlänge, so wird die Kurve um so gestreckter in der Richtung *A* bis *B*, je dünner die Suspension ist, d. h. es wird immer mehr Licht ungestreut hindurchgelassen. Mit steigender Suspensionsdichte werden *a* und *b* immer breiter und ihre Flächen einander ähnlicher. Bei einer bestimmten Dichte werden die Flächen von *a* und *b* gleich und bei noch höheren Dichten wird *a* größer als *b*, d. h. die Hauptmenge des Lichtes wird nach vorn gestreut. Hält man die Suspensionsdichte konstant und mißt bei verschiedenen Wellenlängen, so findet man die stärkste Seitenstreuung im Grün bei etwa 5500 Å, nach dem Rot und Ultrarot zu wird die Streuung geringer.

In der Tabelle 1 sind die Messungen an zwei Suspensionen — einer dichten und einer dünnen — für die Wellenlängen 6500 und 5420 Å zusammengestellt. Die Suspensionen hatten dieselben Dichten, wie

Tabelle 1.

	Trog + Lsg.		6500 Å				5420 Å			
			dicht		dünn		dicht		dünn	
$I_0 =$			18130				14680			
α	I	$I \cdot \sin \alpha$	I	$I \cdot \sin \alpha$	I	$I \cdot \sin \alpha$	I	$I \cdot \sin \alpha$	I	$I \cdot \sin \alpha$
0·00	7800	—	136·0	—	2620	—	168·0	—	2050	—
10·71	605	112·5	109·0	20·3	705·0	131·1	145·5	27·1	640·0	119·0
21·42	17·2	6·0	62·4	21·8	90·2	31·5	96·1	33·5	90·4	31·5
32·13	7·2	3·8	27·0	14·4	17·1	9·1	46·2	24·6	28·2	15·0
42·84	4·8	3·3	11·2	7·6	8·6	5·8	24·0	16·3	9·7	6·6
53·55	3·8	3·1	6·4	5·2	5·3	4·3	15·7	12·7	6·6	5·3
64·28	3·0	2·7	4·1	3·7	3·7	3·4	9·4	8·4	3·9	3·5
74·97	2·0	1·9	2·7	2·6	2·3	2·2	5·3	5·1	2·4	2·3
85·68	1·3	1·3	2·0	2·0	1·5	1·5	3·5	3·5	1·7	1·7
96·39	1·1	1·1	1·7	1·7	1·3	1·3	3·1	3·1	1·5	1·5
107·10	1·8	1·7	2·3	2·2	2·1	2·0	3·8	3·6	2·3	2·2
117·81	3·3	2·9	3·9	3·5	3·4	3·0	4·8	4·3	3·5	3·1
128·52	4·1	3·2	5·2	4·1	4·6	3·6	6·0	4·7	4·8	3·8
139·23	5·0	3·3	6·5	4·3	5·9	3·9	7·6	5·0	6·2	4·1
149·94	6·9	3·5	8·3	4·2	7·7	3·9	9·6	4·8	8·4	4·2
160·65	9·0	3·0	10·2	3·4	9·8	3·2	13·0	4·3	11·0	3·6
171·36	11·0	1·7	12·5	1·9	11·7	1·8	16·6	2·5	13·9	2·1
180·00	280	—	300·0	—	290·0	—	390·0	—	240·0	—
$\Sigma I \cdot \sin \alpha$		= 155·0		101·9		211·6		163·5		209·5
$2 \pi R d \Sigma I \cdot \sin \alpha$		= 73000		47990		99660		77000		98670
$i_0 \cdot F$		= 86100		1500		28920		1850		22600
$i_{180} \cdot f$		= 1160		1240		1200		1620		990
S		= 160260		50730		129780		80470		122260
S_0		=	165000				133600			
S/S_0		= 0·971		0·308		0·787		0·603		0·915
A		= 0·029		0·692		0·213		0·397		0·085

die bei den Assimilationsmessungen in der vorangehenden Arbeit verwandten. Außer an beiden Suspensionen wurde auch die Lichtstreuung des mit klarer Carbonatlösung gefüllten Troges bei 6500 Å untersucht. In der ersten Spalte der Tabelle stehen die Winkel (über die Gründe der vorgenommenen Winkelteilung vgl. unten). Dann folgen unter I die gemessenen Intensitäten des gestreuten Lichtes. Man erkennt aus diesen Spalten, daß das Minimum der Streuung in allen Fällen nahezu bei 90° liegt (genauer bei etwa 93° wegen der Divergenz des einfallenden Lichtbündels).

Die Intensität des in den Trog tretenden Lichtes I_0 wurde gemessen, indem die Photozelle an die Stelle der Vorderwand des Troges

gesetzt wurde. Die Werte von I_0 für Rot und für Grün stehen oben in der Tabelle. Aus den mit I überschriebenen Spalten erkennt man, daß die dichte Suspension nach der Seite nicht sehr viel stärker streut als die dünne (Verhältnis der Dichten 5·9 : 1). Der Hauptteil des Streulichtes geht nach hinten in einem Winkel von $\pm 20°$. Wie bereits erwähnt, wird das Grün prozentual stärker gestreut als das Rot.

Nach der Messung der Streuung des Lichtes in Abhängigkeit vom Streuwinkel interessierte vor allem die Gesamtmenge des gestreuten Lichtes, da sie zur Bestimmung der Absorption der Suspensionen verwandt werden sollte. Diese Gesamtmenge mußte durch eine Integration über die Einzelmessungen ermittelt werden. Die Integration führten wir in folgender Weise aus: Nehmen wir an, die Photozelle Z befinde sich in der Stellung b in Abb. 1, d. h. unter dem Winkel α gegen die Strahlenachse geschwenkt. In dieser Stellung werde die Intensität I bestimmt. Dann ist I die mittlere Intensität auf der Kugelzone mit dem Radius R, die entstände, wenn man die Zelle bei festgehaltenem Winkel α um die Achse $P-Z$ rotieren ließe. Die Oberfläche dieser Zone ist

$$2\,\pi R d \sin\alpha,$$

wenn der Abstand $P-Z=R$ und d der Durchmesser der Zelle sind. Die auf diese Kugelzone fallende Lichtmenge ist dann

$$2\,\pi R d I \sin\alpha.$$

Wählt man nun die Winkel bei der Streuungsmessung so, daß die Zelle bei jeder Messung an die vorige Lage anschließt, so daß gewissermaßen der ganze Umfang des Halbkreises mit Zellen belegt ist, so ergibt sich die Lichtmenge, die auf die Summe der Kugelzonen fällt, zu

$$2\,\pi R d \sum I \cdot \sin\alpha.$$

Da die Länge der Zelle d nicht in dem gewählten Kreisumfang vom Radius R aufging, verfuhren wir so, daß wir zuerst die Intensität i_0 in der Stellung a feststellten. Ist die Fläche der Zelle $F=11·04\ \mathrm{cm}^2$, so ergibt sich die Lichtmenge, die die Zelle in dieser Lage trifft, zu $i_0 \cdot F$. Dann brachten wir die Zelle, wie beschrieben, in die nächste Stellung. Aus $R=20·0$ cm und $d=3·75$ cm ergab sich der erste Winkel für die Einstellung der Zellenmitte zu 10·71°. Um diesen Winkel mußten wir bei jeder Messung fortschreiten, um den Kreisumfang mit Messungen zu bedecken. Zum Schluß blieb in der Nähe von 180° noch ein kleiner Restbetrag übrig, der kleiner als ein Zellendurchmesser war. Seine Fläche f war gleich 4·14 cm². Die auf diese

Fläche gestrahlte Lichtmenge war $i_{180} \cdot f$, wobei i_{180} die unter dem Winkel 180° gemessene Intensität darstellte. Die gesamte von dem Trog nach allen Seiten ausgesandte Lichtmenge S war dann:

$$S = 2\,\pi R d \sum I \sin \alpha + i_0 F + i_{180} f. \qquad (1)$$

In Wirklichkeit maßen wir, wie bereits erwähnt, nicht bei Winkelunterschieden von 10·71°, sondern von 5° und interpolierten die so erhaltenen Daten graphisch auf die gesuchten Winkel. Die auf den Trog fallende Lichtmenge S_0 ergab sich aus dem an der Eintrittsstelle gemessenen Wert I_0 durch Multiplikation mit der Trogfläche von 9·10 cm². In der Tabelle 1 sind neben den Werten für I auch die für $I \cdot \sin \alpha$ angegeben. Addiert man diese Daten, so ergibt sich $\Sigma I \sin \alpha$ (unter der Tabelle). Durch Addition der drei Summanden der Gleichung (1) folgt die vom Algentrog ausgestrahlte Lichtmenge S und das Verhältnis $\frac{\text{ausgestrahlte Lichtmenge}}{\text{eingestrahlte Lichtmenge}} = S/S_0$. Hieraus läßt sich die Absorption $A = 1 - S/S_0$ ermitteln.

Für den mit klarer Lösung gefüllten Trog ergibt sich $A = 0·029$. Da wir den mittleren Fehler dieser Absorptionsmessungen auf $\pm 0·02$ schätzen, bleibt die gemessene Absorption des Troges mit klarer Lösung nahe an der Fehlergrenze. Dagegen sind die Absorptionswerte für die dichte und die dünne Suspension im Rot und im Grün in guter Übereinstimmung mit den im nächsten Abschnitt gemessenen Absorptionen.

III. Das Ellipsoidphotometer.

Diese Methode ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben oder zur Messung der Absorption trüber Medien verwandt worden. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Bringt man einen kleinen lichtstreuenden Körper in den einen Brennpunkt eines nach innen spiegelnden Ellipsoids, so gehen alle Strahlen, die dieser Körper aussendet, durch den zweiten Brennpunkt. Setzt man in diesen Brennpunkt einen Strahlungsempfänger (Bolometer, Thermosäule oder Photozelle), der in der Lage ist, die aus jeder Richtung zugestrahlte Energie auszunutzen, so kann man die Gesamtheit der gestreuten Strahlung und damit auch die Absorption des streuenden Körpers messen.

Das nach diesem Prinzip von uns konstruierte Ellipsoidphotometer ist in der Abb. 3 schematisch dargestellt. Das Photometer wird von einem Rotationsellipsoid mit der Rotationsachse a bis b gebildet. Das Ellipsoid besteht aus zwei Kalotten A_1 und A_2 aus

2 mm starkem Kupferblech, die bei c und d mit Flanschen zusammenstoßen und dort durch Überfangmuttern zusammengehalten werden. Die Kalotten wurden nach einer Lehre auf der Drehbank gedrückt, innen geschliffen, auf Hochglanz poliert und dann galvanisch versilbert[1]). Sie lassen sich auf Schienen gegeneinander verschieben.

Die Länge der großen Achse a bis b beträgt 64·6 cm, die der kleinen Achse c bis d 57·4 cm, der Abstand der Brennpunkte F_1 bis F_2 29·6 cm. Im Brennpunkt F_1 wurde der streuende Körper — hier der Trog mit der Algensuspension — an dünnen Drähten aufgehängt, in F_2 befand sich eine „allseitige Thermosäule", deren Aufhängedrähte gleichzeitig zur Stromableitung dienten.

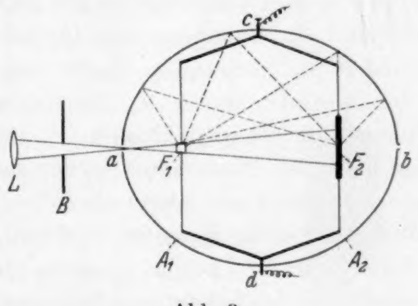


Abb. 3.
Schema des Ellipsoidphotometers.

Fällt durch die kleine Öffnung bei a ein Lichtbündel in Richtung der großen Achse in das Ellipsoid und befindet sich in F_1 kein absorbierender oder streuender Körper, so erreicht das gesamte eingestrahlte Licht die Thermosäule in F_2. Seine Intensität I_0 kann mittels eines Spiegelgalvanometers bestimmt werden. Befindet sich in F_1 ein absorbierender und streuender Körper, so werden alle Strahlen, die von dem Körper ausgehen, entweder direkt oder nach der Reflexion an der Innenwand des Ellipsoids auf die Thermosäule in F_2 gelangen und dort die Intensität I ergeben. Da der streuende Körper in F_1 eine endliche Ausdehnung hat, werden die von ihm ausgesandten Strahlen nicht alle genau durch F_2 gehen, es läßt sich aber graphisch leicht ermitteln, welche Ausdehnung man der Thermosäule in F_2 geben muß, damit sie alle von dem Trog in F_1 ausgesandten Strahlen abfängt. In der Abb. 3 sind der direkte Strahlengang und der Verlauf einiger gestreuter Strahlen angedeutet.

Mit dieser Anordnung sollte es also theoretisch möglich sein, die Absorption eines kleinen streuenden Körpers durch zwei Messungen zu ermitteln. In der praktischen Ausführung muß die Methode unter Umständen etwas abgeändert werden. Die obengenannte Bedingung, daß alles nicht in F_1 absorbierte Licht nach F_2 gelangen

[1]) Weitere Angaben über dieses Photometer sollen an anderer Stelle gebracht werden.

muß, gilt nur, wenn die Wand des Ellipsoids ideal reflektiert. Dieser Grenzfall ließ sich aber trotz sorgfältiger Bearbeitung und Versilberung der Kupferflächen nicht erreichen. Ein Teil des auf die Ellipsoidfläche fallenden Lichtes wird von dieser absorbiert oder gestreut und geht so für die Messung verloren. Würde nun alles Licht, das von dem Trog in F_1 ausgeht, zuerst auf die Ellipsoidfläche fallen und dann erst nach F_2 gelangen, so ließe sich der Verlustfaktor an der Spiegelwand leicht ermitteln, indem man das Reflexionsvermögen dieser Wand bestimmt. Da aber ein Teil des von F_1 ausgehenden Lichtes direkt auf die Thermosäule fällt, ist dieser Teil von dem Verlustfaktor frei und muß gesondert bestimmt werden. Es sind also im allgemeinen für jede Absorptionsmessung drei Einzelmessungen notwendig: Zuerst wird bei geschlossenem Photometer die Gesamtintensität I_0 des bei a eintretenden Lichtes bestimmt, ohne daß sich der Trog in F_1 befindet. Dann wird der Trog eingesetzt, das Photometer wieder geschlossen und die nunmehr direkt oder indirekt auf die Säule fallende Energie I_r gemessen. Schließlich werden die Kalotten entfernt und die direkt vom Trog auf die Säule fallende Energie I_d allein ermittelt. Aus den drei Messungen ergibt sich bei bekanntem Reflexionsvermögen R der Spiegelwand die Absorption A des Troges zu

$$A = 1 - \frac{I_r - I_d(1-R)}{R\,I_0}. \tag{1}$$

Befindet sich die absorbierende Substanz — wie im vorliegenden Falle — in einem Gefäß, so müssen bei genauen Messungen dessen optische Konstanten berücksichtigt werden. Nennt man das Reflexionsvermögen der vorderen Trogwand r, das Absorptionsvermögen der Trogwände bei einmaligem Lichtdurchgang a, so dringt in die Suspension nicht die Intensität I_0, sondern (bei kleinem r und a) nur $(1-a-r)\,I_0$ ein, und die Absorption der Suspension ergibt sich zu:

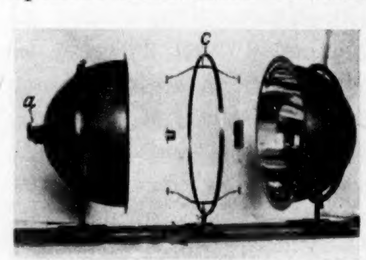


Abb. 4. Ellipsoidphotometer.

$$A = 1 - \frac{I_r - I_d(1-R) - r \cdot R \cdot I_0}{(1-a)(1-a-r) \cdot R \cdot I_0}. \tag{2}$$

In der Abb. 4 ist das Ellipsoidphotometer abgebildet. Der Trog und die Thermosäule sind an dem Träger C aufgehängt. An diesem Träger befinden sich auch die Stellschrauben zur Justierung des

Troges und der Säule. An der Eintrittsstelle *a* wird ein Teil des Lichtes durch Reflexion an einer planparallelen Glasplatte abgezweigt und auf eine Photozelle geworfen. Durch Messung des Photostromes kann die Gesamtintensität I_0 während der Einzelmessungen kontrolliert werden.

In der Abb. 5 ist eine der benutzten „allseitigen" Thermosäulen wiedergegeben.

Das Ellipsoidphotometer hat den Vorzug, die von einem beliebig streuenden Körper ausgesandte Strahlung wieder auf einen kleinen Raum zu vereinigen. Es kann daher mit Vorteil zu Absorptionsmessungen mit monochromatischem Licht verwandt werden, bei denen die Intensität häufig recht gering ist.



Abb. 5. Thermosäule.

Zur Ausführung der spektralen Absorptionsmessungen wurde das Ellipsoidphotometer auf eine optische Bank gesetzt und in den Strahlengang der Belichtungsanordnung mit den Dispersionsfiltern gebracht (vgl. Abb. 1 der vorangehenden Arbeit). Dann wurde die Temperatur der Thermostaten mit den Dispersionsfiltern auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt und der Strahlengang mit Hilfe der Linse *L* und der Blende *B* so reguliert, daß das Lichtbündel durch die Öffnung *a* des Photometers mit derselben Divergenz auf den Trog in F_1 fiel wie bei den Assimilationsversuchen. Als Trog für die Absorptionsmessung wurde nicht der früher beschriebene Reaktionstrog *P* benutzt, da sein Schliffansatz die Messung beeinträchtigt hätte, sondern ein Trog, der dieselbe Länge und denselben Durchmesser wie *P* besaß, aber an den Enden mit aufgeschmolzenen Glasplatten versehen war. Dieser Trog besaß seitlich einen Ansatz zum Einfüllen der Algensuspension.

Vor Beginn der eigentlichen Absorptionsmessungen mußte das Reflexionsvermögen der Ellipsoidwand *R* bestimmt werden. Dies geschah in der Weise, daß ein mit einer Rhodiumoberfläche versehener Spiegel, dessen Reflexionsvermögen für die verschiedenen Wellenlängen und Einfallswinkel vorher genau gemessen war, in den Brennpunkt F_1 gesetzt wurde. Dann wurde festgestellt, welcher Bruchteil des auf diesen Spiegel fallenden Lichtes über die Ellipsoidfläche auf die Thermosäule reflektiert wurde. Dabei ergab sich, daß das Reflexionsvermögen der Ellipsoidfläche im Ultrarot bei 8325 Å

78·5% betrug. Von dieser Wellenlänge bis zum Grün bei 5100 Å nahm es fast linear bis auf 68·2% ab. Nach der Feststellung des Reflexionsvermögens der spiegelnden Wand wurden die drei Einzelmessungen von I_0, I_r und I_d, wie oben beschrieben, ausgeführt. Während der Messung von I_d wurden die Thermosäule und der Trog durch einen übergestülpten innen geschwärzten Kasten gegen fremde Strahlung geschützt. Zur Messung des Thermostromes diente ein Spiegelgalvanometer nach ZERNICKE mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-10}$ A pro Skalenteil bei 1 m Abstand.

In der Tabelle 2 sind die Daten für einige Absorptionsbestimmungen an der dichten Suspension wiedergegeben.

Tabelle 2. Einzeldaten bei einigen Absorptionsbestimmungen.

λ	R	r	$1-a$	I_0	I_r	I_d	A
7800	0·770	0·035	0·980	85·32	54·50	8·10	0·173
6500	0·724	0·037	0·985	40·04	9·94	1·64	0·689
5420	0·692	0·042	0·990	8·46	3·95	1·05	0·384

In der ersten Spalte stehen die Wellenlängen, in der zweiten die Reflexionsvermögen der Ellipsoidwand für diese Wellenlängen. Spalten 3 und 4 zeigen die Reflexionsvermögen und Durchlässigkeiten der Trogwand, die gesondert bestimmt wurden. In den folgenden drei Spalten sind die Galvanometerausschläge (jeder Wert als Mittel von fünf Messungen) bei den drei Absorptionsbestimmungen angeführt. In der letzten Spalte ist die Absorption der Suspension nach Gleichung (2) berechnet. Der mittlere Fehler dieser Absorptionsbestimmung beträgt — je nach der Größe der Ausschläge — 0·2 bis 0·5%. Auf diesem Wege wurden die spektralen Absorptionen der dichten und der dünnen Suspension in dem Bereich von 8325 bis 5150 Å gemessen. Die Zahlen sind in der Tabelle 5 angegeben. Ein Vergleich der im Ellipsoidphotometer bestimmten Absorptionen mit denen, die aus der Lichtstreuung (Abschnitt II) berechnet wurden, zeigt, daß der Unterschied nur wenige Prozente beträgt, wobei aber den Messungen mit dem Ellipsoid eine erheblich größere Genauigkeit zukommt.

Versucht man, daß Absorptionsgesetz

$$A = 1 - e^{-\gamma \cdot c \cdot d}$$

auf die Lichtabsorption der Algensuspensionen anzuwenden, wobei γ der Absorptionskoeffizient und $c \cdot d$ in diesem Falle die Algendichte ist, so erhält man keine Konstanz für γ bei jeder der untersuchten Wellen-

längen. Dieser Befund ist nicht merkwürdig, da die Voraussetzung des gleichen Lichtweges bei beiden Suspensionen wegen der Lichtstreuung nicht zutrifft.

IV. Die Lichtabsorption des Chlorophylls in den Zellen.

Es erhebt sich nun die Frage, welcher Teil der absorbierten Lichtenergie, die wir in Abschnitt III bestimmt haben, auf das Chlorophyll der Zellen entfällt. Das untersuchte System bestand (nach der Ausschaltung der Absorption der Trogwände) aus drei Komponenten: dem Chlorophyll der Chromatophoren, der übrigen Zellsubstanz und der Carbonatlösung. Die klare Carbonatlösung zeigt in dem betrachteten Spektralbereich keine merkliche Absorption ($A < 0{\cdot}2\,\%$). Von den beiden übrigen Komponenten darf man erwarten, daß das Chlorophyll als organischer Farbstoff mit seinen hohen Absorptionskoeffizienten den überwiegenden Teil der absorbierten Energie für sich beanspruchen wird. Dennoch erschien es notwendig, auch diese Frage — soweit wie möglich — zu klären. Zu diesem Zweck mußte die Absorption der vom Chlorophyll befreiten Zellen untersucht werden.

Es wurde zunächst versucht, den Algen den Farbstoff durch Lösungsmittel zu entziehen, aber es gelang nicht, auf diesem Wege eine völlige Entfärbung zu erreichen, da das Chlorophyll offenbar sehr fest an seinem Träger sitzt. Dann untersuchten wir die Wirksamkeit verschiedener Oxydationsmittel. Am besten geeignet erwies sich verdünntes Bromwasser, das tropfenweise unter Schütteln zu der normierten Suspension gesetzt wurde. Nach einigen Minuten verblaßt die grüne Farbe, und es bleibt schließlich eine vollkommen weiße Suspension übrig, in der man die Formen der einzelnen Algen unter dem Mikroskop noch deutlich erkennen kann. Diese Suspension setzt sich erst nach Stunden ab — etwa mit derselben Geschwindigkeit wie die grünen Algen. Der Niederschlag ist fast weiß, mit einem schwachen Stich ins Gelb. Diese so entfärbten Algen sind chemisch sicher ganz anders zusammengesetzt, als die lebenden, aber wir glauben, daß sich die Absorption und Streuung der chlorophyllfreien Zellsubstanz nicht erheblich verändert haben. Jedenfalls kennen wir zur Zeit kein anderes Mittel zur Entfernung des Chlorophylls ohne Zerstörung der Zellen. Überdies ist die Absorption der entfärbten Zellen, wie wir noch zeigen werden, so klein, daß eine geringe Änderung dieser Größe keinen merklichen Einfluß auf

die Berechnung der Eigenabsorption des Chlorophylls hat. Die Lichtabsorption derartig entfärbter Suspensionen wurde nach der soeben geschilderten Methode in verschiedenen Spektralgebieten im Ellipsoidphotometer gemessen. In der Tabelle 3 sind einige Werte, die bei einer entfärbten dichten Suspension ($1{\cdot}14 \cdot 10^7$ Algen/cm³) gefunden wurden, wiedergegeben.

Tabelle 3.
Spektrale Lichtabsorption einer entfärbten Algensuspension.

λ	7800	6500	5420
A	0·035	0·042	0·062

Die Absorption der entfärbten Algen ist gering, sie steigt vom Ultrarot nach dem Grün zu an. Das vollkommene Fehlen eines Maximums bei 6600 Å weist darauf hin, daß alles Chlorophyll zerstört ist.

Bei 6500 Å ist also die Absorption des Chlorophylls sicher kleiner als 0·689 (Tabelle 2), aber sie ist auch sicher größer als die Differenz

$$\text{Algenabsorption} - \text{Zellabsorption} = 0{\cdot}689 - 0{\cdot}042 = 0{\cdot}647,$$

denn in einem Gemisch zweier absorbierender Medien absorbiert jede der Komponenten weniger Licht, als für sich allein, da die andere als Lichtschirm wirkt. Zur weiteren Eingrenzung der Absorption wollen wir das absorbierende System als ein Gemisch aus zwei absorbierenden Farbstoffen ansehen und annehmen, daß der Lichtweg in beiden Medien gleich ist. Ist der Absorptionsexponent des Chlorophylls α, der der Zellsubstanz β, so ist die Gesamtabsorption des Gemisches

$$A_{\alpha+\beta} = 1 - e^{-(\alpha+\beta)} \tag{6}$$

und die Absorption der entfärbten Algen

$$A_\beta = 1 - e^{-\beta}, \tag{7}$$

wobei es gleichgültig ist, wie die Moleküle der beiden Farbstoffe gelagert sind. Für die Einzelabsorptionen des Chlorophylls und der Zellsubstanz aber ist die Art der Anordnung von Bedeutung; wir wollen hier drei Fälle betrachten:

1. Fall der molekularen Mischung: Dann teilen sich die Einzelabsorptionen die Gesamtabsorption im Verhältnis ihrer Extinktionen, und es wird die Absorption des Chlorophylls

$$A_\alpha = \frac{\alpha}{\alpha+\beta}\left(1 - e^{-(\alpha+\beta)}\right) \tag{8}$$

und die Absorption der Zellsubstanz

$$A_\beta = \frac{\beta}{\alpha+\beta}\left(1 - e^{-(\alpha+\beta)}\right). \tag{9}$$

2. Das Chlorophyll steht bei der Lichtabsorption vor der Zellsubstanz. Dann ist seine Teilabsorption

$$A_\alpha = 1 - e^{-\alpha} \tag{10}$$

und die der Zellsubstanz

$$A_\beta = e^{-\alpha}\,(1 - e^{-\beta})\,. \tag{11}$$

3. Die Zellsubstanz steht bei der Lichtabsorption vor dem Chlorophyll. Dann ist die Teilabsorption des Chlorophylls:

$$A_\alpha = e^{-\beta}\,(1 - e^{-\alpha}) \tag{12}$$

und die der Zellsubstanz

$$A_\beta = 1 - e^{-\beta}. \tag{13}$$

In der Tabelle 4 sind die Teilabsorptionen des Chlorophylls und der entfärbten Zellsubstanz aus den Daten der Tabellen 2 und 3 für einige Wellenlängen berechnet worden.

Tabelle 4. Teilabsorptionen des Chlorophylls und der entfärbten Zellsubstanz für verschiedene Wellenlängen.

λ	Exponenten			Absorptionen							
	Suspension	Zelle	Chlorophyll	Suspens.	1 Chlorophyll	2 Chlorophyll	3 Chlorophyll	1 Zellsubstanz	2 Zellsubstanz	3 Zellsubstanz	
	$\alpha+\beta$	β	α	$A_{\alpha+\beta}$	A_α	A_α	A_α	A_β	A_β	A_β	$\bar{A}_\alpha$
7800	0·1899	0·0356	0·1543	0·173	0·141	0·143	0·138	0·032	0·030	0·035	0·142
6500	1·1679	0·0429	1·1250	0·689	0·664	0·675	0·647	0·025	0·014	0·042	0·669
5420	0·4845	0·0640	0·4205	0·384	0·333	0·343	0·323	0·051	0·041	0·061	0·338

Im linken Teil der Tabelle stehen die Absorptionsexponenten, die nach den Gleichungen (6) und (7) berechnet wurden. Dann folgen im rechten Teil die Absorptionen der Suspension, des Chlorophylls und der entfärbten Zellsubstanz, wie sie sich aus den Gleichungen (8) bis (13) ergeben, wenn man die Fälle 1, 2 und 3 zugrunde legt. Man erkennt, daß sich die Teilabsorption des Chlorophylls im allgemeinen nur wenig von der Gesamtabsorption der Suspension unterscheidet. Nur im Ultrarot — im Gebiete schwacher Absorption — kann der Unterschied bis zu 25% betragen.

Nun zeigt die mikroskopische Betrachtung der Algen, daß bei ihnen der Fall 2, d. h. die Bevorzugung des Chlorophylls vor der Zellsubstanz, weitgehend erfüllt ist. Der Chromatophor, der das Chlorophyll enthält, liegt dicht unter der Zellhaut hohlkugelförmig um die Zellsubstanz, so daß das Licht beim Eintritt in die Zelle immer zuerst die Chlorophyllschicht durchlaufen muß. Diese Chlorophyllschicht reflektiert und streut auch das eindringende Licht; nur der Teil des

Lichtes, der den Chromatophor durchsetzt hat, kann von der inneren Zellsubstanz absorbiert werden. Da aber die Lichtabsorption in jeder einzelnen Zelle gering ist, haben wir, um den optischen Verhältnissen nach Möglichkeit Rechnung zu tragen, angenommen, daß das Chlorophyll nicht ganz so vor der Zellsubstanz bevorzugt ist, wie es der Fall 2 angibt und aus den Fällen 1 und 2 ein Mittel für die Teilabsorption des Chlorophylls genommen. Dieser Mittelwert $\overline{A}_\alpha$ steht in der letzten Spalte der Tabelle 4. Da die Messungen dieser Tabelle in Gebieten schwacher, mittlerer und starker Absorption ausgeführt wurden, geben sie ein Bild von dem Verhalten der Teilabsorptionen im gesamten Spektrum. In derselben Weise wurden die spektralen Absorptionen für die dichte und die dünne Suspension im Bereich von 8325 bis 5150 Å gemessen und berechnet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. **Spektrale Absorption der dichten und der dünnen Suspension und des Chlorophylls der dichten Suspension.**

λ	Absorption der dichten Suspension gemessen $A_{\alpha+\beta}$	Absorption des Chlorophylls der dichten Suspension berechnet $\overline{A}_\alpha$	Absorption der dünnen Suspension gemessen $A_{\alpha+\beta}$
8325	0·158	0·127	0·030
7800	0·173	0·142	0·035
7500	0·199	0·168	0·035
7250	0·295	0·266	0·060
7035	0·445	0·420	—
6850	0·682	0·664	0·215
6665	0·713	0·695	0·225
6500	0·689	0·670	0·220
6355	0·621	0·598	0·180
6220	0·575	0·550	—
6095	0·550	0·522	0·145
5980	0·522	0·492	—
5870	0·506	0·468	0·125
5765	0·460	0·425	—
5675	0·424	0·386	1·100
5580	0·389	0·349	—
5495	0·379	0·335	—
5420	0·384	0·338	0·090
5345	0·410	0·363	0·095
5275	0·455	0·409	—
5215	0·491	0·444	—
5150	0·542	0·497	0·145

Spalte 1 enthält die Wellenlängen, Spalte 2 die mit Hilfe des Ellipsoidphotometers gemessenen Absorptionen der dichten Suspension $A_{\alpha+\beta}$. In der Spalte 3 sind in der oben angegebenen Weise aus diesen Absorptionen der Suspension die Absorptionen des Chlorophylls der Zellen A_{α} berechnet worden. Spalte 4 zeigt die Absorptionen der dünnen Suspension $A_{\alpha+\beta}$, die ebenfalls mit dem Ellipsoidphotometer bestimmt wurden. Bei dieser Suspension konnte die Absorption der entfärbten Algen wegen ihrer Kleinheit nicht gemessen werden, so daß auf eine Berechnung der A_{α}-Werte verzichtet werden mußte.

In der Abb. 6 ist die spektrale Absorptionskurve des Chlorophylls[1]) in der lebenden Zelle nach den Daten der Tabelle 5 (Spalte 3) dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Absorptionskurve des in Äther gelösten Blattfarbstoffes wiedergegeben, die man erhält, wenn man aus 35 cm³ der dichten Suspension das Chlorophyll vollkommen extrahiert und die Absorption in demselben Volumen und in derselben Schichtdicke des Troges P' (3·90 cm) bestimmt[2]).

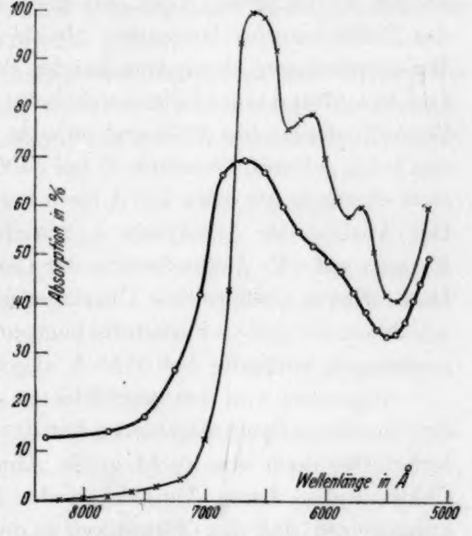


Abb. 6. Die Lichtabsorption des Chlorophylls in der lebenden Zelle.
›——‹ Chlorophyll in ätherischer Lösung.
○——○ Chlorophyll in der Zelle.

Die Abbildung zeigt, daß zwischen den beiden Absorptionsspektren Unterschiede bestehen. Im ganzen erscheint das Absorptionsspektrum des Chlorophylls der Zelle flacher und ausgeglichener als das der Lösung. Das Maximum im Rot ist beim Zellfarbstoff nur sehr wenig nach dem langwelligen Teil zu verschoben (höchstens 6680

---

[1]) Unter Chlorophyll soll hier der gesamte Blattfarbstoff verstanden werden, der nach unserer bisherigen Kenntnis aus den beiden Komponenten des Chlorophylls *a* und *b* und aus den gelben Pigmenten Carotin und Xanthophyll besteht.

[2]) Die Suspension enthält in 35 cm³ 4·00·10⁸ Algen mit einem Trockengewicht von 0·01·4 g. Der Chlorophyllgehalt der Trockensubstanz ($a+b$) beträgt 4·87% = 0·000555 g.

gegen 6580 Å). In der Literatur findet man öfters die Angabe von einer beträchtlichen Rotverschiebung. Dieser Eindruck wurde wahrscheinlich hervorgerufen durch die starke Verbreiterung der Absorptionsbande im Rot nach dem langwelligen Teil zu. Diese auffällige Zunahme der Absorption des Zellfarbstoffes im langwelligen Rot verfolgten wir bisher quantitativ bis 8325 Å, sie erstreckt sich aber wahrscheinlich bis gegen 9000 Å. In der Nähe des Maximums bei 6680 Å besitzt der gelöste Farbstoff eine viel größere Absorption als der in der Zelle. Vom Rot nach dem Grün fällt die Absorption des Zellfarbstoffes langsamer ab als die des gelösten Chlorophylls. Die schwächeren Absorptionsbanden des gelösten Farbstoffes bei 6100 und bei 5700 Å verwischen sich beim Zellfarbstoff zu einem flachen Buckel bei zwischen 6250 und 5670 Å. Das Minimum der Absorption, das beim gelösten Chlorophyll bei 5400 liegt, erscheint beim Zellfarbstoff ebenfalls um etwa 100 Å nach der langwelligen Seite verschoben. Der Anstieg der Absorption kurzwellig von 5420 Å tritt bei beiden Formen auf. Er dürfte bereits der Carotinbande im Blau angehören. Da in diesem Gebiete eine Überlagerung der Banden des Chlorophylls mit denen der gelben Farbstoffe beginnt, haben wir unsere Absorptionsmessungen vorläufig bei 5150 Å abgebrochen.

Abgesehen von den geschilderten quantitativen Unterschieden in den einzelnen Spektralgebieten hat das Absorptionsspektrum des Zellfarbstoffes doch eine recht große Ähnlichkeit mit dem des gelösten Chlorophylls. Diese Ähnlichkeit der beiden Formen scheint darauf hinzuweisen, daß das Chlorophyll in der Zelle nicht im gebräuchlichen Sinne polymerisiert vorliegt, wie wir es bei vielen adsorbierten Farbstoffen kennen, bei denen dann meist eine erhebliche Änderung des Absorptionsspektrums eintritt. Weitere Untersuchungen über den Zustand des Chlorophylls in der Zelle sollen noch folgen.

Planimetriert man die beiden Flächen der Abb. 6, die von den Kurven, ihren Endordinaten und der Abszissenachse gebildet werden, so ergibt sich das Verhältnis der Inhalte innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 1\%$ zu 1·00: d. h. aus einem Lichtgemisch zwischen 8325 und 5150 Å von gleicher spektraler Energie vermögen beide Formen des Farbstoffes insgesamt denselben Betrag zu absorbieren. Für ein Strahlengemisch, dessen Schwerpunkt nach dem Rot zu verschoben ist, wie dies beim Tageslicht der Fall ist, wird der Zellfarbstoff dem gelösten Chlorophyll in der Gesamtabsorption überlegen sein. Zeichnet man die Absorptionsspektren des gelösten und des in der Zelle be-

findlichen Farbstoffes für die dünne Suspension auf und setzt dabei $A_{\alpha+\beta} = A_{\alpha}$, was bei der Kleinheit von A_{β} keinen merklichen Fehler bedeutet, so ergibt sich qualitativ dasselbe Bild, wie in Abb. 6, nur wird mit abnehmender Suspensionsdichte der gelöste Farbstoff dem Zellfarbstoff in der Gesamtabsorption bei Tageslicht immer mehr überlegen, während umgekehrt bei steigender Suspensionsdichte die Überlegenheit des Zellfarbstoffes stärker hervortritt. Da die oben behandelte dichte Suspension in ihrer Gesamtfarbe etwa einem hellgrünen Blatt ähnlich ist, dürfte die Überlegenheit des Zellfarbstoffes für die meisten pflanzlichen Objekte gelten.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte spektrale Absorption des Zellfarbstoffes soll in einer weiteren Untersuchung zur Berechnung der spektralen Lichtausbeute bei der Kohlensäureassimilation verwendet werden.

Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratcellulosefäden.

I. Die Doppelbrechung in ungequollenem Zustand[1]).

Von

P. H. Hermans und P. Platzek.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 39.)

Die in früheren Arbeiten nach der Methode der Quellungsanisotropie erzielten Ergebnisse über den Verlauf der Orientierung in Funktion der Dehnung bei isotropen Hydratcellulosefäden verschiedenen Quellungsgrades und verschiedener Herstellungsweise stehen in vorzüglicher qualitativer Übereinstimmung mit der im trockenen Zustande gemessenen spezifischen Doppelbrechung. Auch bestätigt sich die mit Hilfe der Quellungsanisotropie gemachte Entdeckung, daß beim Vergleich des Dehnungsvorganges von Fäden verschiedenen Quellungsgrades nicht der experimentelle, sondern der auf den trockenen Zustand bezogene, „charakteristische Dehnungsgrad" v_t maßgebend ist für die erzielte Orientierung.

In einer nächsten Arbeit soll die optische Untersuchung gequollener Fäden behandelt und auch die quantitative Beziehung zwischen optischer und Quellungsanisotropie diskutiert werden.

1. Einleitung und Zielstellung.

In einer Reihe vorangegangener Mitteilungen haben wir versucht, durch ein genaues Studium des Deformationsvorganges isotroper Fäden Aufklärung über den Deformationsmechanismus und den Feinbau regenerierter Cellulosegele zu erhalten. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Erforschung des Verlaufes der micellaren Orientierung in Funktion der Dehnung gelegt[1]).

Für eine zuverläßliche quantitative Beurteilung des Orientierungsgrades stand bis vor kurzem als einzige theoretisch und experimentell genügend ausgebaute Methode nur die Röntgenspektrographie zur Verfügung. Außer daß hier eine quantitative photometrische Auswertung der Aufnahmen oft noch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist, versagt jedoch die Röntgenmethode gänzlich, wenn unsere Objekte in dem uns besonders interessierenden höher gequollenen Zustand vorliegen. Sie liefern dann nur ver-

[1]) XV. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau der Hydratcellulose. XI. Mitteilung: Kolloid-Z. 88 (1939) 172. XII. Mitteilung: Proc. Acad. Amsterdam 42 (1939) 798. XIII. und XIV. Mitteilung: Kolloid-Z. (1939) im Druck.

schwommene, für die quantitative Auswertung völlig unbrauchbare Interferenzen.

In unseren früheren Arbeiten haben wir daher hauptsächlich von einer neuen Methode, der Messung der Quellungsanisotropie, Gebrauch gemacht. Sie hat nicht nur den Vorzug, mit den denkbar einfachsten Hilfsmitteln ausführbar zu sein, sondern insbesondere auch, daß sie bei Objekten mit allen möglichen Quellungsgraden gleich gut anwendbar ist. Mit ihrer Hilfe sind bisher einige bemerkenswerte Erfolge erzielt worden, die wohl darin gipfeln, daß der Verlauf der Festigkeits-Dehnungsdiagramme für Fäden verschiedenen Quellungsgrades und verschiedener Herstellungsweise, mit ihrem nach der Quellungsanisotropie beurteilten Orientierungsgrad in quantitativen Zusammenhang gebracht werden konnte[1]).

Es ist nun besonders erwünscht, die experimentellen Ergebnisse der neuen Quellungsmethode auf anderem unabhängigem Wege nachzuprüfen. Ein Vergleich mit der Röntgenmethode konnte bisher nur an lufttrocken gedehnten Fäden erfolgen, und hier ist Übereinstimmung festgestellt worden[2]). Obgleich die Möglichkeiten zu einem weiteren Vergleich mit der Röntgenmethode damit wahrscheinlich noch keineswegs erschöpft sind, mußte die Verfolgung hiervon aus äußeren Gründen auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden.

Es liegt nun vor der Hand, auch optische Methoden zum Vergleich heranzuziehen. Ein Ansatz dazu wurde inzwischen schon von KRATKY und PLATZEK gemacht[3]). Diese Arbeiten konnten damals aber noch keine Rücksicht auf die unterdessen erfolgte Entdeckung der bei sämtlichen Dehnungsversuchen offenbar maßgebenden Rolle des „charakteristischen Dehnungsgrades" nehmen[4]).

Es ist nun in erster Linie erforderlich, die optische Prüfung unter angepaßten Versuchsbedingungen nach neuen Gesichtspunkten und mit verfeinerten Methoden in Angriff zu nehmen.

---

[1]) XI. bis XIV. Mitteilung, loc. cit. [2]) Siehe VIII. Mitteilung: P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Kolloid-Z. **87** (1939) 296. Die anfänglich vermutete Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Röntgen- und der Quellungsmethode (P. H. HERMANS, Kolloid-Z. **86** (1939) 107 und P. H. HERMANS, O. KRATKY und P. PLATZEK, Kolloid-Z. **86** (1939) 245) wurde durch die seitdem gemachte Entdeckung der Rolle des sogenannten charakteristischen Dehnungsgrades v_t wieder aufgehoben. [3]) O. KRATKY und P. PLATZEK, Kolloid-Z. **84** (1938) 268; **88** (1939) 98. [4]) VIII., XII., XIII. und XIV. Mitteilung, loc. cit. Der charakteristische Dehnungsgrad ist der mit Bezug auf den trockenen Anfangs- und Endzustand des Fadens erzielte.

2. Abgrenzung der diesem I. Teil der Arbeit gestellten Aufgabe.

Die polarisationsoptische Methode hat mit der Quellungsmethode den Vorzug gemeinsam, daß sie bei allen möglichen Quellungsgraden der Objekte prinzipiell anwendbar ist. Ihre theoretischen Grundlagen lassen aber von vornherein erwarten, daß die Verhältnisse hier ziemlich kompliziert liegen werden. Es ist mit wenigstens drei Arten von Doppelbrechung zu rechnen, die bisher in der Literatur als akzidentelle, Form- und Eigendoppelbrechung bezeichnet wurden. Eine erfolgreiche Zerlegung in diese Anteile setzt wieder zum Teil ziemlich weitgehende Kenntnisse über den Feinbau und die molekularen Ordnungsverhältnisse in den zu untersuchenden Objekten voraus.

Die kompliziertesten Verhältnisse liegen wohl bei gequollenen Objekten vor, wo nach früheren Erfahrungen klassischer Arbeiten sicher auch das Mitspielen der WIENERschen Formdoppelbrechung zu erwarten ist, die bei ungequollenen Objekten in Wegfall kommen dürfte. Auf Grund der uns vorliegenden umfangreichen Versuchsergebnisse halten wir es für zweckmäßig, deren Veröffentlichung auf mehr als eine Arbeit zu verteilen. Dieser erste Teil beschränkt sich ausschließlich auf die in trockenem Zustande beobachtete Doppelbrechung von Fäden, die vorher in verschiedenen Quellungszuständen deformiert worden waren. Es wird gezeigt werden, daß diese verhältnismäßig einfachen Versuche in schöner qualitativer Übereinstimmung mit denen der Quellungsanisotropiemessung stehen.

Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen an gequollenen Fäden werden in dem zweiten Teil dieser Arbeit behandelt werden. Dort werden wir auch erst auf die quantitative und die theoretische Seite des Problems näher eingehen.

Der Gang der Versuche, über die hier berichtet werden soll, ist also der, daß isotrope Hydratcellulosefäden verschiedener Herstellungsweise und verschiedenen Quellungsgrades gedehnt, dann in den lufttrockenen Zustand übergeführt und polarisationsoptisch untersucht werden.

3. Über die Art der im trockenen Zustande gemessenen Doppelbrechung.

Bei der im vorigen Abschnitt umrissenen beschränkten Aufgabe dieser Arbeit ist es zunächst unwesentlich, tief auf die Art der im trockenen Zustande gemessenen Doppelbrechung einzugehen. Darauf kommen wir in einer nächsten Arbeit in Verbindung mit anderen Beobachtungen zurück. Hier wollen wir uns auf folgendes beschränken:

Vor den drei eingangs genannten klassischen Arten der Doppelbrechung kommt für den trockenen Zustand zunächst die mit der Imbibition durch das Quellungsmittel verbundene Formdoppelbrechung in Wegfall. Es ist auch weiter anzunehmen, daß bei unseren im gequollenen Zustande deformierten plastischen Objekten die akzidentelle Doppelbrechung (wenigstens in ihrer klassischen Bedeutung) keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielt. Gründe dafür sind schon von anderer Seite mehrfach angeführt worden[1]). Somit genügt es, bloß mit dem Auftreten reiner „Eigendoppelbrechung" zu rechnen. Die beobachtete optische Anisotropie käme danach durch vektorielle Addition der Eigendoppelbrechung anisotroper Elementarteilchen zustande. Im isotropen, ungeordneten Zustand liefert diese Addition den Wert Null. Werden die Teilchen jedoch bei der Deformation allmählich orientiert, dann wird die resultierende Doppelbrechung immer größer und stellt also eine Orientierungsgröße, eventuell sogar ein direktes Maß für den Orientierungsgrad dar.

Wir werden später zeigen, daß aber die Verhältnisse nicht so einfach liegen, und daß der Begriff der Eigendoppelbrechung in unserem Falle einer Vertiefung und Erweiterung bedarf. Vorausgreifend sei nachdrücklich schon hier erwähnt, daß die in trockenem Zustande beobachtete Gesamtdoppelbrechung deshalb auch nicht der in der IX. Mitteilung[2]) theoretisch abgeleiteten quantitativen Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung genügt, davon sogar sehr erheblich abweicht, was später eingehend diskutiert werden soll. Für den vorliegenden Zweck genügt es aber, anzunehmen, daß bei unseren Versuchen die beobachtete Doppelbrechung der getrockneten Fäden mit dem micellaren Orientierungsgrad symbat verläuft.

4. Die an trockenen Fäden gemessene spezifische Doppelbrechung in Funktion der Vordehnung im gequollenen Zustand.

Die Versuche wurden mit den nämlichen isotropen Fäden durchgeführt, die in der XIII. und XIV. Mitteilung auf die gegenseitigen Beziehungen zwischen Quellungsanisotropie Q, charakteristischem Dehnungsgrad v_t und Festigkeit geprüft worden waren und zwar:

---

[1]) Vgl. z. B.: H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose. Berlin 1932. S. 117. A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin 1938. S. 87. Und insbesondere: O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 84 (1938) 269. Siehe auch Teil II dieser Arbeit.

[2]) Kolloid-Z. 88 (1939) 68.

Ia. Frisch dargestellte Fäden aus 8 %iger Viscose mit $q = 5{\cdot}98$[1].
Ib. Wieder gequollene Fäden aus 8 %iger Viscose mit $q = 2{\cdot}36$.
IIa. Frisch dargestellte Fäden aus 4 %iger Viscose mit $q = 9{\cdot}75$.
IIb. Wieder gequollene Fäden aus 4 %iger Viscose mit $q = 2{\cdot}58$.

Es wurde früher gefunden:

1. Unter gleichen Bedingungen gesponnenen Fäden (z. B. die Reihen I einerseits und II andererseits) zeigen ein schnelleres Ansteigen ihrer Quellungsanisotropie Q in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v, je höher ihr Quellungsgrad q bei der Deformation war.

2. Für jede der Gruppen I und II nimmt aber die Quellungsanisotropie Q, unabhängig vom Quellungsgrad während der Dehnung immer in genau derselben Weise als Funktion des charakteristischen (auf den trockenen Zustand bezogen) Dehnungsgrades v_t zu.

3. Für die Fäden aus Gruppe I (8 %ige Viscose) steigt Q in Funktion von v_t etwas schneller an als für die Fäden aus Gruppe II (4 %ige Viscose).

Es ergibt sich nun, daß *die in trockenem Zustande gemessene optische Anisotropie sich qualitativ in genau derselben Weise in Funktion von v und v_t verhält, wie die Quellungsanisotropie* und sämtliche soeben genannten Regeln befolgt. Es dürfte dies als eine weitere wichtige, auf unabhängigem Wege erhaltene Stütze für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse von Quellungsanisotropiemessungen betrachtet werden.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Die Fäden wurden im SCHOPPERschem Apparat gedehnt und darauf entspannt. Die nach einigen Minuten noch verbleibende Verlängerung galt, wie in früheren Arbeiten, als der experimentelle Dehnungsgrad v. Dann wurden die Fäden freihängend in einer Atmosphäre mit 65 % rel. F. bei Zimmertemperatur getrocknet[2].

---

[1]) q = Quellungsgrad; definiert als das Verhältnis des Volums des gequollenen Fadens zu dem der darin enthaltenen trockenen Cellulosesubstanz.

[2]) Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Fäden vor dem Trocknen zwecks Aufnahme von WIENERschen Doppelbrechungskurven (über die im II. Teil berichtet werden soll) noch mit einer Reihe von organischen Flüssigkeiten mit verschiedenem Brechungsindex imbibiert wurden, erst dann wieder über Alkohol mit Wasser imbibiert und getrocknet wurden. Diese Zwischenoperationen sind aber für das hier betrachtete Endresultat ohne Bedeutung.

Die Doppelbrechung der getrockneten Fäden wurde dann unter dem Polarisationsmikroskop mit einer Philips' Natriumlampe als Lichtquelle gemessen. Zur Bestimmung des Gangunterschiedes γ in Wellenlängen ($\lambda = 0{\cdot}590\,\mu$) wurde, ohne von einem besonderen Meßgerät Gebrauch zu machen, folgender Kunstgriff angewandt. Mit dem Rasiermesser wurde an dem Faden ein Keil angeschnitten, an dem man die Zahl der auftretenden Ordnungen mit großer Deutlichkeit sofort abzählen konnte (siehe Abb. 1). Zusätzliche Bruchteile von Wellenlängen über den ganzzahligen Vielfachen wurden durch Kompensation mit geeichten Glimmerplättchen gemessen. Die in dieser Weise in der Bestimmung erreichte Genauigkeit von $^1/_8\,\lambda$ war vollständig hinreichend.



Abb. 1. Faden mit angeschnittenem Keil zwischen gekreuzten Nikols in Natriumlicht. Der sofort abzählbare Gangunterschied in ganzen Wellenlängen $= 7\,\lambda$. Zusätzliche Bruchteile einer Wellenlänge werden gemessen durch Abkompensieren mit Glimmerplättchen $^1/_8\,\lambda$, $^1/_4\,\lambda$, $^3/_8\,\lambda$, ... usw. Kompensation ist vorhanden, wenn die schwarze Doppellinie in der Fadenachse zu einer einzigen Linie zusammengeflossen ist. (Beim abgebildeten Objekt durch Zwischenschalten von $^1/_8\,\lambda$ in Substraktionslage.)

Zugleich wurde die Dicke d mit dem Okularmikrometer gemessen. Die Gesamtdoppelbrechung G ist dann gleich $\gamma \cdot \lambda$, und die für das Präparat charakteristische spezifische Doppelbrechung:

$$n_a - n_0 = \frac{\gamma \cdot \lambda}{d} = \frac{G}{d}.$$

Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 und 3 zusammengestellt (vgl. die Unterschriften zu diesen Abbildungen).

Betrachten wir zuerst Abb. 2, dann sehen wir:

1. Innerhalb beider Gruppen von Fäden steigt die Doppelbrechung bei dem höheren Quellungsgrad steiler an. Bei den Fäden aus Gruppe I (8%ige Viscose) verläuft der Anstieg aber schneller als bei Gruppe II (4%ige Viscose).

2. Werden die Doppelbrechungen gegen den charakteristischen Dehnungsgrad v_t aufgetragen (Abb. 3), dann rücken alle Meßpunkte der Reihen I einerseits und der Gruppe II andererseits, unabhängig vom Quellungsgrad bei der Dehnung, zusammen und fallen nahezu auf je eine Kurve.

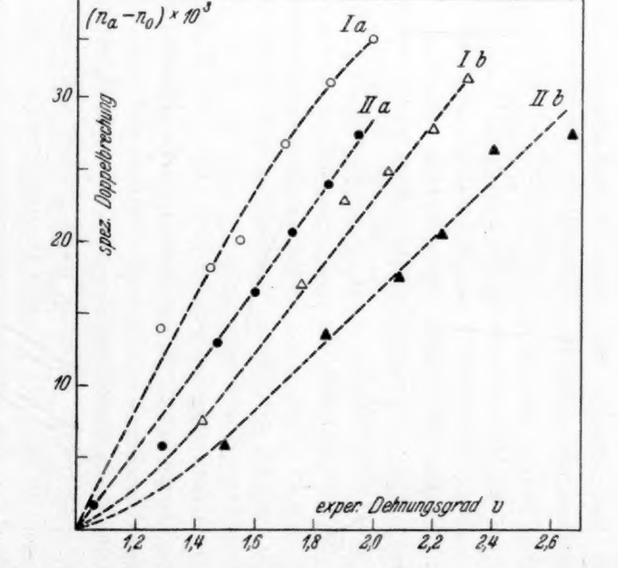


Abb. 2. Spezifische Doppelbrechung in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v, gemessen im lufttrockenen Zustand.

I. Fäden aus 8%iger Viscose:
○ Frisch dargestellt $q = 5{\cdot}98$
△ Wieder gequollen $q = 2{\cdot}36$

II. Fäden aus 4%iger Viscose:
● Frisch dargestellt $q = 9{\cdot}75$
▲ Wieder gequollen $q = 2{\cdot}58$.

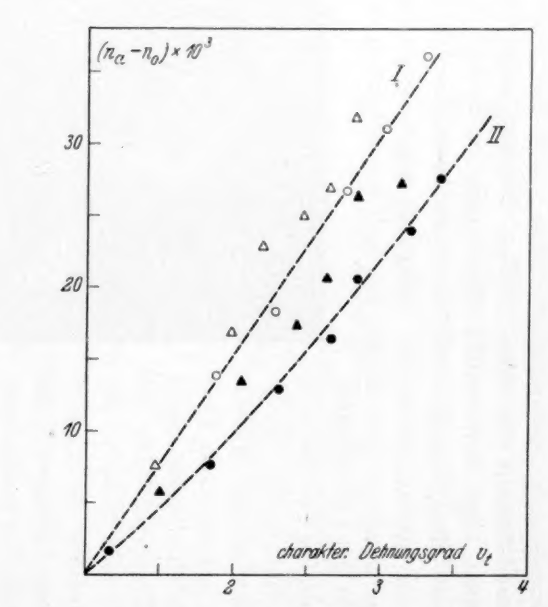


Abb. 3. Spezifische Doppelbrechung in Funktion des charakteristischen Dehnungsgrades v_t, gemessen im lufttrockenen Zustande. (Bezeichnung der Punkte wie in Abb. 2.)

3. Die Kurve für Gruppe I steigt steiler an als die für Gruppe II. Sämtliche Feststellungen sind in vorzüglicher Übereinstimmung mit den bei der Messung der Quellungsanisotropie dieser Fäden gemachten (siehe oben).

Die in Abb. 3 noch übriggebliebene systematische Streuung nach links der Meßpunkte für die wiedergequollenen Fäden mit niedrigem Quellungsgrad (Dreiecke), ist deshalb nicht beachtenswert, weil diese Fäden in ungedehntem Zustande nicht mehr völlig isotrop sind. Wie früher schon erwähnt wurde, können auch beim vorsichtigen Trocknen frischer gequollener isotroper Fäden nie völlig isotrope trockene Fäden erhalten werden. Es stellt sich (offenbar durch eine etwas ungleichmäßige Trocknung der äußeren und inneren Schichten) spontan eine kleine positive Doppelbrechung ein, die einer geringen virtuellen Dehnung von etwa 10% ($v = 1{\cdot}1$) entspricht. Die aus solchen getrockneten Fäden durch Einlegen in Wasser erhaltenen wiedergequollenen Fäden sind ebenfalls ein wenig doppelbrechend. Die Lage der durch die Dreiecke bezeichneten Meßpunkte bedarf daher einer kleinen Korrektur nach rechts, da sie Dehnungsgraden entsprechen, die ein wenig höher liegen, als die experimentell angewandten. Das Zusammenfallen von Dreiecken und Kreisen auf dieselbe Kurve wird dadurch um so besser bestätigt.

5. Schlußbemerkungen.

Wie im dritten Abschnitt schon erwähnt wurde, stimmt der hier betrachtete Verlauf der Doppelbrechung im lufttrockenen Zustande nicht überein mit der in der IX. Mitteilung theoretisch abgeleiteten Beziehung zwischen der Quellungsanisotropie Q und der „Eigendoppelbrechung“ Γ:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = f = \frac{2(Q-1)}{2Q+1} \cdots (1).$$

In dieser Formel stellt Γ_0 die spezifische Doppelbrechung bei vollständiger Orientierung und Γ die beobachtete spezifische Eigendoppelbrechung dar; f ist also eine Orientierungsgröße.

Eine Prüfung dieser Beziehung an Hand von gemessenen Γ-Werten ist nur möglich, wenn Γ_0 bekannt ist. Es ist aber nicht sicher, welcher Wert in unserem Falle für Γ_0 einzusetzen ist. Nimmt man dafür einen mehr oder weniger wahrscheinlichen Wert an, der zwischen etwa 40 und $50 \cdot 10^{-3}$ zu suchen ist, so wie es Kratky und Platzek[1]) bei ihren optischen Arbeiten versucht haben, dann kann

[1]) loc. cit.

man mit dessen Hilfe eine experimentelle $f - v_t$-Kurve konstruieren. Die theoretische $f - v_t$-Kurve erhält man mit Hilfe von (1) und dem bekannten experimentellen Verlauf von Q und v_t.

Die experimentelle Kurve ist, ebenso wie die Kurven in Abb. 1 und 2, nahezu eine Gerade, die theoretische Kurve jedoch eine gegen die v_t-Achse stark konkav verlaufende Linie, die im Anfang viel höhere Werte für f liefert und mit ersterer nicht die geringste Ähnlichkeit aufweist. In dem zweiten Teil dieser Arbeit hoffen wir das Wesen dieser Diskrepanz klarzustellen und zu zeigen, daß sie keinen Widerspruch gegen die Theorie bildet, sondern eben dadurch zustande kommt, daß der Endwert der Eigendoppelbrechung keine für den ganzen Verlauf der Dehnung maßgebende Konstante ist, wie es in der Theorie vorausgesetzt worden ist.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium aus dem „Hoogewerff-Fonds" unterstützt. Die Autoren sprechen dafür auch an dieser Stelle ihren aufrichtigsten Dank aus.

Ginneken-Breda (Holland), im Oktober 1939.

Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratcellulosefäden.

II. Die Doppelbrechung in gequollenem Zustand[1]).

Von

P. H. Hermans und P. Platzek.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 39.)

1. Gequollene und in zunehmendem Maße vorgedehnte Hydratcellulosefäden werden durch die Aufnahme von WIENERschen Doppelbrechungskurven auf ihr polarisationsoptisches Verhalten hin untersucht. Der Gang der Kurven ist je nach Wahl der Imbibitionsflüssigkeiten verschieden. Eine glatte Kurve ergibt sich bei der Imbibition mit Alkoholen. Sie darf nach der Diskussion als dem Zweck dieser Arbeit entsprechend betrachtet werden.

2. Das Verhältnis der mit Hilfe der Imbibitionskurven gefundenen Stäbchen-Do-Werte zu den nach der WIENERschen Theorie berechneten ergibt für jeden Dehnungsgrad den Orientierungsfaktor f. In Übereinstimmung mit früheren Messungen der Quellungsanisotropie wächst f in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v um so schneller an, je nachdem der Quellungsgrad des gedehnten Fadens höher liegt. Hingegen verläuft f in Funktion des charakteristischen (auf den trockenen Zustand bezogenen) Dehnungsgrades v_t unabhängig von der Quellung immer in derselben Weise.

3. Der experimentelle Verlauf von f in Funktion von v_t ist dem aus der Quellungsanisotropie berechneten in großen Zügen ähnlich, doch liegen die optisch ermittelten f-Werte bei kleinen Dehnungsgraden durchweg niedriger, als die aus der Quellungsanisotropie berechneten.

4. Die aus dem Minimum der WIENERschen Kurven abgeleitete „Eigen-Do" erweist sich, auch nach Berücksichtigung des Orientierungsfaktors f, als eine mit dem Dehnungsgrad stark zunehmende Größe. Die Eigen-Do der Hydratcellulose stellt somit keine definierte Materialkonstante dar.

5. Die Do des trockenen Fadens läßt sich aus der des gequollenen Objekts im Kurvenminimum nur dann unter Berücksichtigung des Quellungsgrades q richtig berechnen, so lange $q \leqq 2$ ist. Bei höheren Quellungsgraden liegen die berechneten Werte zu niedrig.

6. Die theoretische Diskussion ergibt, daß die unter 4. und 5. genannten Befunde in Widerspruch zu einem Bild stehen, nach dem die Fäden bloß gittermäßig geordnete anisodimensionale Teilchen enthalten, die bei der Deformation

---

[1]) XVI. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau der Hydratcellulose. (I. Teil, zugleich XV. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 260.) Die Mehrzahl der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche sind der Dissertation des einen von uns (P. PLATZEK, Utrecht 1939) entnommen.

ausgerichtet werden. Sie beweisen vielmehr, daß die isotropen Fäden entweder ganz oder zu einem beträchtlichen Anteil nicht gittermäßig geordnete Fadenmoleküle enthalten, die in die Dehnungsrichtung orientiert werden und dabei zu gleicher Zeit auch in transversaler Richtung einem Ordnungsvorgang unterliegen. Die Eigen-Do kommt durch eine Superposition der Effekte der longitudinalen Orientierung und der transversalen Ordnung zustande. Danach ist eine Zunahme von Größe und Anzahl der gittermäßig geordneten Bereiche bei der Dehnung als wahrscheinlich anzusehen und wäre noch durch Röntgenaufnahmen qualitativ zu erhärten.

7. Auch beim Entquellen anisotroper Fäden muß nach 5. eine Zunahme der transversalen Ordnung bzw. die Neubildung gittermäßig geordneter Bereiche als wahrscheinlich angenommen werden.

8. Die unter 3. erwähnte Abweichung des optisch ermittelten von dem auf dem Wege über die Quellungsanisotropie erhaltenen Orientierungsfaktors f läßt sich in Verbindung mit 6. zwanglos deuten. Dem letzteren f ist das meiste Vertrauen beizumessen.

9. Die Frage, ob für gequollene Cellulosefäden auch eine Spannungs-Do in Betracht kommt, wird dahin entschieden, daß eine Grenze zwischen Spannungs-Do einerseits und Form- und Eigen-Do andererseits hier nicht gezogen werden kann, und daß die Sonderberücksichtigung einer Spannungs-Do keinen Sinn hat.

10. Es wird, in Übereinstimmung mit den entwickelten Anschauungen, gezeigt, daß die Eigen-Do der Hydratcellulose sich auch durch andere äußere Eingriffe als allein durch Deformation beeinflussen läßt.

11. Die bisherigen Anschauungen über Feinbau und Deformationsmechanismus sind nicht imstande, allen Tatsachen Rechnung zu tragen, die in der vorliegenden sowie der VIII. und XII. bis XV. Mitteilung aufgedeckt wurden und untereinander gut übereinstimmen. Besonders die Rolle des für den Deformationsvorgang charakteristischen Dehnungsgrades v_t ist auf Grund der vorhandenen Theorien schwer zu erklären und steht offenbar mit ihnen im Widerspruch.

12. Es ist auf die auffallende Analogie hinzuweisen, die sich bei Berücksichtigung des charakteristischen Dehnungsgrades zwischen Hydratcellulose und Kautschuk mit bezug auf die Größenordnung der Dehnbarkeit, das optische Verhalten und den Verlauf der Festigkeits-Dehnungsdiagramme ergibt. In einer späteren Arbeit soll darauf näher eingegangen werden.

1. Einleitung.

In dem ersten Teil dieser Arbeit (XV. Mitteilung) haben wir die im trockenen Zustande gemessene spezifische Doppelbrechung gequollen vorgedehnter Cellulosefäden untersucht und ihren Verlauf in Funktion des Dehnungsgrades mit dem der Quellungsanisotropie verglichen. Es wurde dabei eine bis ins einzelne gehende qualitative Übereinstimmung in der Änderung dieser beiden Größen während der Dehnung festgestellt. Insbesondere stellte es sich klar heraus, daß auch mit Bezug auf die Doppelbrechung nicht der experimentelle,

sondern der sogenannte „charakteristische" (auf den trockenen Zustand bezogene) Dehnungsgrad v_t für die Größe der Anisotropie maßgebend ist. Der Verlauf der Doppelbrechung wich aber bei quantitativer Betrachtung von dem nach einer früher abgeleiteten Beziehung zwischen Eigendoppelbrechung und Quellungsanisotropie zu erwartenden sehr beträchtlich ab.

In dieser Arbeit soll das polarisationsoptische Verhalten gedehnter Cellulosefäden einer eingehenderen Analyse unterzogen werden, indem nun auch die Doppelbrechung in gequollenem Zustand in die Untersuchung einbezogen wird. Es wird gezeigt werden, daß:

1. die oben erwähnte Diskrepanz aufgeklärt werden kann;

2. die sogenannte „Eigendoppelbrechung" bei Hydratcellulose keine Stoffkonstante, sondern eine variable Größe ist;

3. die Ergebnisse der optischen Untersuchung gequollener Fäden ebenfalls in Übereinstimmung mit denen der Quellungsanisotropiemessung stehen.

Es wird sich aber zugleich herausstellen, daß die Verhältnisse bei der optischen Untersuchung ziemlich verwickelt liegen, und daß daher im Falle der Hydratcellulose die optische Methode für eine genauere quantitative Beurteilung des Orientierungsgrades in der Praxis wenig geeignet ist. Demgegenüber liefert sie jedoch interessante neue Beiträge zum Verständnis des Feinbaues.

2. Die Zerlegung der Gesamtdoppelbrechung in ihre Komponenten.

Nach den klassischen Lehren müssen für unsere Objekte drei Arten von Doppelbrechung in die Diskussion einbezogen werden:

1. Eigendoppelbrechung (anisotrope Anordnung für sich doppelbrechender Teilchen);

2. WIENERsche Formdoppelbrechung (parallele Anordnung anisodiametrischer Teilchen in einem Medium mit anderem Lichtbrechungsvermögen).

3. Spannungsdoppelbrechung. (Anisotropie als Folge einer deformierenden Kraft bzw. einer latenten Spannung.)

In dieser Arbeit werden wir uns zunächst auf den Standpunkt stellen, daß in unserem Falle die Spannungsdoppelbrechung nicht berücksichtigt zu werden braucht. Nicht nur wird durch diese Voraussetzung überhaupt erst die Möglichkeit gegeben, eine Entwirrung der beobachteten Erscheinungen anzubahnen, sondern es

gibt für sie auch mancherlei gute Gründe, auf die wir später an geeigneter Stelle zurückkommen. Da wir es bei der Cellulose zweifelsohne mit länglichen Elementarbausteinen zu tun haben, wird die Formdoppelbrechung von der Art der WIENERschen Stäbchendoppelbrechung sein, die bekanntlich immer positives Vorzeichen hat.

Was die Art der Elementarteilchen anbelangt, ist damit zu rechnen, daß sie wenigstens zum Teil aus Gruppen gittermäßig geordneter Fadenmoleküle (bzw. bestimmter Abschnitte von diesen) bestehen, die nach den Untersuchungen AMBRONNS ebenfalls positive Eigendoppelbrechung aufweisen.

Die Stäbchen-Do kann bei gequollenen Objekten bekanntlich zum Verschwinden gebracht werden, indem man den Brechungsindex des Quellungsmittels so lange variiert, bis er den Brechungsindex der „Stäbchen" gleich wird. Die dann noch verbleibende Doppelbrechung ist reine Eigen-Do.

Für die rechnerische Zerlegung der beobachteten Gesamtdoppelbrechung in ihre Komponenten schließen wir uns den von KRATKY und PLATZEK schon dazu entwickelten Grundlagen an. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf den theoretischen Teil der betreffenden Arbeit verwiesen[1]).

Es ist danach:

$$G = S \cdot d \cdot f + \frac{E \cdot d \cdot f}{q}. \qquad (1)^{2)}$$

G steht für die gemessene Gesamt-Do, ausgedrückt als das Produkt der beobachteten Phasendifferenz γ und der Wellenlänge des Lichtes λ (in dieser Arbeit immer gelbes Natriumlicht $\lambda = 590\ \mu\mu$). Sie steht mit der spezifischen Doppelbrechung $n_a - n_0$ und der Dicke des Präparates d nach

$$n_a - n_0 = \frac{\gamma \cdot \lambda}{d} = \frac{G}{d}$$

in Beziehung. Die spezifische Do ist also:

$$\frac{G}{d} = S \cdot f + \frac{Ef}{q}. \qquad (2)$$

Es stehen darin S und E für die „reine" Stäbchen- und Eigen-Do im Grenzfalle ideal parallel orientierter Teilchen, f ist ein mit dem Grade der Orientierung verknüpfter Faktor[3]); er ist Null für den

[1]) O. KRATKY und P. PLATZEK, Kolloid-Z. 84 (1938) 268; 88 (1939) 98.
[2]) In mathematischen Ausdrücken soll für Gesamt-Do, Eigen-Do und Stäbchen-Do einfach G, E und S gesetzt werden. [3]) Siehe darüber IX. Mitteilung, Kolloid-Z. 88 (1939) 68.

isotropen Zustand und hat bei idealer Orientierung den Wert 1. Die Berechtigung dazu, S und E mit dem gleichen Orientierungsfaktor zu versehen, leitet KRATKY aus der Überlegung ab, daß eine Ordnung in kleinsten Bereichen vorliegt[1]). Auch hierbei schließen wir uns zunächst an, werden aber bei der Diskussion der Versuchsergebnisse im Abschnitt 7 noch darauf zurückkommen.

In (2) steht dann noch die Größe q für den Quellungsgrad des Präparates[2]). Dieser ist in S schon implizite enthalten (vgl. weiter unten), muß aber für E deshalb berücksichtigt werden, weil er eine „Verdünnung" der optisch wirksamen Teilchen in bezug auf die Beobachtungsrichtung bewirkt. Diese Veränderung geht verkehrt proportional dem Quellungsgrad.

Die Stäbchen-Do S läßt sich ihrer absoluten Größe nach aus der WIENERschen Theorie[3]) des Stäbchenmischkörpers berechnen.

Diese liefert für die Brechungsindices n_0 und n_a des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles für ein System von parallel liegenden Zylindern mit dem Brechungsindex n_1, welche in einem Medium mit dem Brechungsindex n_2 eingebettet sind, die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} n_a^2 &= \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2 \\ n_0^2 &= n_2^2 \frac{(\delta_1 + 1) n_1^2 + \delta_2 n_2^2}{(\delta_1 + 1) n_2^2 + \delta_2 n_1^2} . \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hierin bedeuten δ_1 und δ_2 die relativen Anteile der Stäbchen und des Einbettungsmediums am Gesamtvolumen. Diese Volumfraktionen sind mit dem Quellungsgrad q[2]) wie folgt verknüpft:

$$\delta_1 = \frac{1}{q}; \quad \delta_2 = \frac{(q-1)}{q} . \tag{3'}$$

Die spezifische Stäbchen-Do $S = n_a - n_0$ kann daher berechnet werden, wenn n_1, n_2 und q bekannt sind.

Bei Betrachtung von (2) wird es klar, daß der Wert von f gefunden werden kann, wenn G/d und q aus den Beobachtungen bekannt sind, S durch Rechnung bestimmt und außerdem noch E gegeben ist.

KRATKY und PLATZEK versuchten einen wahrscheinlichen Wert für E zu finden, indem sie Messungen an einem möglichst weitgehend gedehnten Faden anstellten und annahmen, daß in jenem Fall $f = 1$ gesetzt werden dürfte. Sie fanden dann mit Hilfe von (2) einen Wert für $E = 30 \cdot 10^{-3}$, der bei schwächer gedehnten Fäden wieder in (2)

---

[1]) Vgl. auch O. KRATKY, Kolloid-Z. 68 (1934) 347. P. H. HERMANS, Kolloid-Z. 83 (1938) 71. [2]) q ist, wie üblich, definiert als das Verhältnis des Volumens des gequollenen Fadens zu dem der darin enthaltenen vollkommen trockenen Cellulosesubstanz. [3]) O. WIENER, Abh. Sächs. Akad. Wiss. 32 (1912) 507 bis 604.

eingesetzt wurde, um f zu bestimmen. E wurde daher als konstant vorausgesetzt. Später verwenden sie für E einen auf Grund von Röntgenaufnahmen korrigierten höheren Wert von $38 \cdot 10^{-3}$.

Da dieses Verfahren aber ziemlich unsicher (und nach den Ergebnissen dieser Arbeit sogar unzulässig) ist, haben wir in dieser Arbeit versucht, einen anderen unabhängigen Weg zur Bestimmung von E zu beschreiten.

Die WIENERsche Theorie ergibt, daß die Do eines Stäbchenmischkörpers ein der schematischen Abb. 1 entsprechendes Verhalten aufweisen soll, wenn man ihn der Reihe nach mit Flüssigkeiten zunehmenden Lichtbrechungsvermögens imbibiert. Die gemessenen Do-Werte, aufgetragen gegen den Brechungsindex n_2 der Imbibitionsflüssigkeit, ergeben dann eine Kurve mit einem Minimum, da keine Stäbchen-Do mehr auftritt, wenn n_1 und n_2 gleich groß werden. Die Abszisse des Minimums gibt somit den Brechungsindex der Stäbchen und seine Ordinate deren reine Eigen-Do an. Nimmt man nun eine solche Kurve auf, dann können die beiden getrennten Termen der Beziehung (2) aus den Versuchsdaten unabhängig voneinander bestimmt werden. Die Ordinate des Minimums (Strecke AB in Abb. 1) stellt die Größe fE/q dar, die Abstände der einzelnen Kurvenpunkte von der im Minimum gezogenen Tangente (z. B. Strecke CD in Abb. 1) haben die Länge $f \cdot S$. Da man nun S mit Hilfe der WIENERschen Theorie berechnen kann, können erst f und dann E gefunden werden.

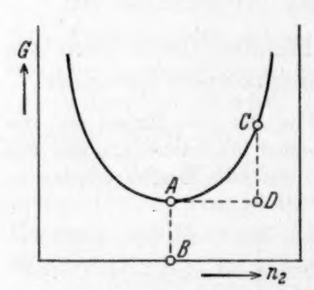


Abb. 1. Ausgezogene Linie: Schematisches Bild einer WIENERschen Doppelbrechungskurve. Strecke AB: Eigen-Do = fE/q, Strecke CD: Stäbchen-Do = fS.

Wenn wir das beschriebene Verfahren in Anwendung bringen wollen, darf aber nicht vergessen werden, daß es eine Anzahl idealisierter Umstände voraussetzt, deren Erfülltsein beim reellen Objekt noch nicht bewiesen ist. Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse werden wir darauf zurückkommen müssen. Wir wollen aber hier von vornherein diese idealisierten Voraussetzungen aufzählen:

1. Größe, Gestalt und gegenseitige Lage der Elementarteilchen sind derart, daß im orientierten Zustand tatsächlich ein dem WIENERschen Stäbchenmischkörper ausreichend ähnliches System

vorliegt. (Voraussetzung für die quantitative Anwendbarkeit der Theorie.)

2. Die Stäbchen weisen gegenüber dem Zwischenmedium definierte Phasengrenzen auf. (Voraussetzung für die Anwendbarkeit der WIENERschen Theorie überhaupt.)

3. Bereits im ungeordneten Zustand liegen benachbarte Stäbchen einander immer angenähert parallel; es liegt eine „Ordnung in kleinsten Bereichen" vor. (Voraussetzung dafür, daß in beiden Termen der Formel (2) der gleiche Orientierungsfaktor f erscheint.)[1]

4. Anzahl, Größe, Gestalt und Beschaffenheit der Stäbchen bleiben beim Dehnungsvorgang unverändert. Die Teilchen ändern nur ihre Orientierung. (Voraussetzung für konstantes E.)

An dieser Stelle wollen wir bloß zu Punkt 2. noch folgendes bemerken. Schon KRATKY und PLATZEK haben darauf hingewiesen, daß an der quantitativen Anwendbarkeit der WIENERschen Theorie für Cellulose einiger Zweifel besteht, und wiesen darauf hin, daß MEYER und FREY-WYSSLING[2]) bei der Untersuchung der Brechungsindices von Ramiefasern zwischen 0 und 27 Volum-% Feuchtigkeit erhebliche Abweichungen von der Theorie konstatiert haben. Sie sprechen aber die Vermutung aus, daß bei höher gequollenen Systemen die Übereinstimmung wahrscheinlich wieder besser sein würde. In einer anderen Arbeit konnten wir inzwischen für die Richtigkeit dieser Vermutung eine starke Stütze bringen[3]). In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von MEYER und FREY-WYSSLING an Ramiefasern wurde gefunden, daß das Lichtbrechungsvermögen trockener isotroper Hydratcellulosefäden beim Aufnehmen zunehmender Mengen Wassers zuerst viel weniger sinkt als es der quadratischen NEWTONschen Mischformel entspricht[4]). Ab etwa 50 Volum-% Wasser ($q = 2$) ist diese Anomalie jedoch wieder verschwunden. Die Quellungsgrade der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Präparate waren niemals niedriger. Man darf daher sagen, daß es bisher keine Beobachtungen gibt, die an einer prinzipiellen Anwendbarkeit der WIENERschen Theorie für das System Cellulose—Wasser unter diesen Bedingungen Zweifel aufkommen ließen. Wir wollen daher zunächst die Stäbchen-Do nach ihren Formeln berechnen.

Als Brechungsindex n_1 der Cellulose wurde immer 1·543 genommen, der Wert, welchen wir in der oben genannten Arbeit für

---

[1]) Gleichheit des Faktors f ist theoretisch nur dann zu erwarten, wenn Bereiche von vornherein paralleler Stäbchen ihre Gesamtorientierung verändern. Wenn ursprünglich regellos liegende Stäbchen allmählich parallel gerichtet werden, kommt die „reine" WIENERsche S-Do erst während des Orientierungsvorganges überhaupt zustande und wird für sie f scheinbar langsamer ansteigen als für die E-Do (vgl. Abschnitt 7). [2]) MADELEINE MEYER und A. FREY-WYSSLING, Helv. chim. Acta 18 (1935) 1428. [3]) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 1001. [4]) Diese Formel liegt auch der WIENERschen Theorie zugrunde.

den scharf getrockneten isotropen Faden bestimmt haben[1]). Er darf als Mittelwert zwischen n_a und n_0 der Teilchen angesehen werden und stimmt auch immer gut mit der beobachteten Lage des Minimums der WIENERschen Kurven überein. Nach MÖHRING macht man keinen merklichen Fehler, wenn man im Falle anisotroper Stäbchen in der WIENERschen Mischformel für n_1 den Mittelwert zwischen n_a und n_0 der Stäbchen substituiert[2]).

3. Vorversuche.

Bei der Wahl der Imbibitionsflüssigkeiten haben wir uns von allem Anfang an den organischen Flüssigkeiten zugewandt. Salzlösungen mit hohem Brechungsindex schienen wegen ihrer quellenden Eigenschaften und sonstigen nie gleichen Wechselwirkungen mit dem Cellulosegerüst von vornherein ungeeignet. Wie früher gezeigt wurde[3]), läßt sich das Quellungswasser gequollener Fäden beim Einlegen in Alkohol leicht durch diesen verdrängen und kann dann auf diesem Umwege in analoger Weise durch beliebige andere Flüssigkeiten ersetzt werden. Da zu erwarten ist, daß zurückbleibende Wasserspuren sich störend auswirken können, wurde letzten Endes so vorgegangen, daß die Fäden zweimal in absoluten Alkohol gebracht, dann in Toluol oder Xylol 1 Stunde erwärmt und zum Schluß ein Teil von diesem abdestilliert wurde[4]).

Die Imbibition eines Fadens mit verschiedenen Flüssigkeiten kann auf zweierlei Weise vor sich gehen. Entweder legt man ihn als Ganzes der Reihe nach in die betreffenden Substanzen ein und wartet jeweils solange, bis keine Änderung in der Doppelbrechung mehr zu beobachten ist, oder man schneidet den z. B. mit Toluol durchtränkten Faden in kleine Stückchen und „startet“ diese gleichzeitig in die verschiedenen Flüssigkeiten. Die erste Methode hat den Vorteil, daß man den Faden an seiner gleichen Stelle messen und so in der Bestimmung des Quellungsgrades nur geringe Fehler infolge Schwankung des Fadendurchmessers machen kann. Andererseits weiß man nie sicher, ob die neue Flüssigkeit die alte bereits vollständig verdrängen konnte und verliert durch die Notwendigkeit langen Wartens viel Zeit. Die zweite Vorgangsweise erlaubt schnelles Arbeiten, bringt aber Ungenauigkeiten in der Bestimmung von q mit sich; sie wurde bei den hier zu beschreibenden Vorversuchen verfolgt. Für die im Abschnitt 4 behandelten Hauptversuche wurde das erste Verfahren angewandt.

---

[1]) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 1001. [2]) A. MÖHRING, Kolloid-Beih. **23** (1927) 126. [3]) P. H. HERMANS und A. J. DE LEEUW, Kolloid-Z. **82** (1938) 85. [4]) Die Methode des Erhitzens in Toluol ist bekanntlich auch in der Praxis gebräuchlich, um letzte Spuren Wassers aus Textilfasern zu vertreiben.

Als Imbibitionsflüssigkeiten fanden Verwendung[1]):

1.	Methylenjodid	1·740	14.	Monochlorbenzol	1·522
2.	α-Bromnaphtalin	1·659	15.	Äthyljodid	1·510
3.	α-Chlornaphtalin	1·630	16.	Pseudocumol	1·505
4.	Schwefelkohlenstoff	1·620	17.	Toluol	1·492
5.	Chinolin	1·613	18.	Cyclohexanol	1·465
6.	Bromoform	1·596	19.	Tetrachlorkohlenstoff	1·458
7.	o-Toluidin	1·570	20.	Chloroform	1·444
8.	Monobrombenzol	1·568	21.	Äthylenchlorid	1·443
9.	Anisöl	1·553	22.	Amylakohol	1·406
10.	Nitrobenzol	1·559	23.	Heptan	1·398
11.	Benzylalkohol	1·535	24.	Hexan	1·359
12.	Äthylenbromid	1·533	25.	Aceton	1·359
13.	Nelkenöl	1·533	26.	Äthylalkohol	1·360

Die ersten Versuche wurden so ausgeführt, daß die Imbibition direkt auf dem Wege über Alkohol vorgenommen wurde. Beim Übergang von Wasser in Alkohol findet Entquellung statt, doch kann das Volumen beim Austausch des Äthylalkohols gegen eine andere Flüssigkeit noch weiter abnehmen. Man bemerkt aber, daß in den verwendeten anderen Alkoholen diese weitere Entquellung nicht mehr geschieht und kann so einen Unterschied verzeichnen, je nachdem die Fäden in Alkohole oder in andere Flüssigkeiten gelegt werden. Das Auftreten verschiedener Quellungsgrade ist aber ein Schönheitsfehler, da dadurch das Zustandekommen einer richtigen WIENERschen Kurve von vornherein verhindert wird. Die Eigen-Do ist dann nicht mehr für alle Kurvenpunkte dieselbe.

Deshalb wurde weiter der Versuch gemacht, nicht aus Äthylalkohol, sondern aus anderen Flüssigkeiten, wie Aceton, Äther und Petroläther, die Durchtränkung mit den unterschiedlichen Imbibitionsmitteln vorzunehmen, doch war es auf keinem dieser Wege möglich, beträchtliche Quellungsunterschiede in den Alkoholen einerseits und den übrigen Flüssigkeiten andererseits zu verhindern. Interessanterweise verhält sich hier das verwendete o-Toluidin so wie die Alkohole, was wahrscheinlich auf den Einfluß der Aminogruppe zurückzuführen ist. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß auch Chinolin schwach quellende Wirkung zeigt, wenn es einen Nichtalkohol verdrängt. Die geringsten Veränderungen im Quellungsgrad traten dann auf, wenn der „Start" aus Toluol oder Xylol erfolgte, ganz zu verhindern waren sie nie. Wohl ist in den meisten Flüssigkeiten, reinen Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten, unter diesen Umständen weitgehende Volumkonstanz zu verzeichnen, doch ist dann wieder in den Alkoholen eine leicht quellende Wirkung festzustellen.

Das Beispiel eines Vorversuches, ausgeführt durch Imbibition von Fadenstückchen mit 26 verschiedenen Flüssigkeiten, ausgehend aus Xylol, zeigt Abb. 2.

---

[1]) Diese Flüssigkeiten wurden uns zum Teil durch freundliches Entgegenkommen des Herrn Diplom-Ing. C. J. SNIJDERS jr. vom AKU-Laboratorium in Arnheim zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Der Dehnungsgrad des Fadens betrug $v = 1{\cdot}8$, was bei einem Quellungsgrad von 5·9 einem v_t-Wert[1]) von etwa 3 entspricht. Es ergibt sich, daß von einer schönen und einheitlichen Kurve keine Rede ist, wenn man auch im allgemeinen den erwarteten Gang einer WIENERschen Kurve nicht verkennen kann. Das Mininum liegt in der Gegend von $n_2 = 1{\cdot}54$, was mit dem angenommenen Wert für n_1 übereinstimmt. Bei genauerer Betrachtung kommt man zu dem Schluß, daß mehr oder weniger deutlich zwei Kurven statt einer entstanden sind, was durch die zwei gestrichelten Linien ausgedrückt werden soll. Auf der tieferliegenden Kurve bemerkt man die Alkohole, während alle anderen Punkte merklich höher zu liegen kommen.

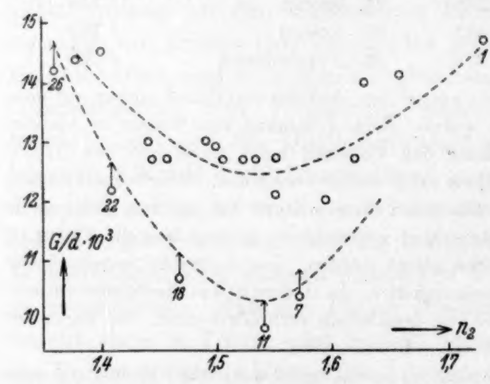


Abb. 2. Beobachtete Gesamt-Do eines orientierten Fadens als Funktion des Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit. Punkte der unteren Kurve: Alkohole und *o*-Toluidin. Die angegebenen Nummern haben Bezug auf S. 277.

Diese Erscheinung ist wohl qualitativ damit in Übereinstimmung, daß der Quellungsgrad bei den Alkoholpunkten etwas höher ist, doch da die Volumdifferenzen höchstens 5% betragen, kann man auf Grund von (2) zeigen, daß sie zu einer quantitativen Erklärung der Abweichungen nicht ausreichen. Wenn wir nämlich bedenken, daß der Faden eine Quellungsanisotropie von ungefähr 25 aufweist, können wir ihm ein f von etwa 0·85 zusprechen, ohne einen zu großen Fehler dabei zu machen. Wir können dann von den experimentellen Gesamt-Do-Werten die genähert richtigen Größen $f \cdot S$ abziehen und behalten so die wirksame Eigen-Do des Fadens. Um 5% dieses Wertes etwa dürfen wir die Alkoholpunkte in die Höhe verschieben, um sie mit den übrigen Punkten vergleichbar zu machen; die so entstehenden neuen Lagen sind in der Abbildung durch Pfeile angedeutet.

Diese prinzipielle Differenz im Verhalten der Alkohole einerseits und nahezu aller anderen Flüssigkeiten andererseits trat bei jeder Vorgangsweise während der Versuche zutage und wird an folgendem Beispiel besonders deutlich. Wir imbibieren einen Faden abwechselnd mit Äthylenbromid und Benzylalkohol, die beide nahezu denselben

---

[1]) Vgl. Teil I dieser Arbeit, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 260 und Kolloid-Z. 87 (1939) 296.

Brechungsindex besitzen, so daß sich die Stäbchen-Do dabei praktisch nicht ändern sollte. Trotzdem finden wir auch nach Berücksichtigung des geringen Quellungsunterschiedes eine deutliche Differenz der Doppelbrechungswerte in den beiden Medien, die durchaus reversibel beobachtet werden kann, so daß der Einwand, die beiden Flüssigkeiten könnten sich etwa nicht vollständig verdrängen, zunichte wird. Man ist eben gezwungen, die vom Standpunkt der Einfachheit aus bedauerliche Tatsache zur Kenntnis zu nehmen, daß eine eindeutige WIENERsche Kurve an unseren Fäden bei Verwendung beliebiger Imbibitionsflüssigkeiten nicht aufzunehmen ist. Wir werden diese auffallende Tatsache weiter unten näher diskutieren.

Aus ebenfalls später noch zu erörternden Gründen liegt die Vermutung nahe, daß man, um überhaupt weiterzukommen, für die Imbibition Flüssigkeiten wählen muß, die in möglichst ähnlicher Weise mit der Cellulose in Wechselwirkung treten. Die Alkohole scheinen dieser Bedingung zu entsprechen und wurden schließlich auf Grund der folgenden ausschlaggebenden Überlegungen für die späteren systematischen Versuche weiter verwendet.

1. Die Größe der Stäbchen-Do, welche sich aus dem Verlauf der oberen Kurve in Abb. 2 ableiten läßt, würde in Vergleich zu der nach Formel (3) errechneten auch bei den stärkst gedehnten Fäden nur einen f-Wert von etwa 0·5 ergeben, was mit allen anderen experimentellen Ergebnissen (Quellungsanisotropie und Röntgenaufnahmen) durchaus im Widerspruch steht.

2. Die Eigen-Do, die sich aus dem Minimum der Kurven ergibt, läßt sich, wie im 5. Abschnitt gezeigt werden wird, im Fall der Alkoholkurven durch bloße Berücksichtigung des Quellungsgrades gut in die nach dem Trocknen beobachtete Do umrechnen. Das Minimum der oberen Kurve liefert dann aber viel zu hohe Werte.

Da die meisten Alkohole niedrige Brechungsindices aufweisen und daher nur Punkte am linken Ast der Kurve zugänglich wären, haben wir außerdem noch das wegen seines hohen Brechungsvermögens interessante Methylenjodid in die weiteren Versuche mit einbezogen. Seine Verwendung steht freilich mit dem oben Gesagten nicht ganz in Einklang, da es zu den entquellenden Flüssigkeiten gehört, doch ist in Abb. 2 klar ersichtlich, daß an den Enden sowohl des linken als auch des rechten Kurvenastes die beiden Flüssigkeitsgruppen einander wieder nahekommen.

4. Aufnahme der WIENERschen Kurven und Ermittlung von f für gedehnte Fäden verschiedenen Quellungsgrades und verschiedener Herstellungsweise.

Das gewählte (im Anfangszustand isotrope) Fadenmaterial entsprach völlig dem im I. Teil dieser Arbeit verwendeten[1]).

Es gelangten zur Anwendung:

Gruppe I. (Fäden gesponnen aus Viscose mit 8% Cellulosegehalt):
- Ia. frisch hergestellte Fäden; $q = 5{\cdot}98$;
- Ib. getrocknete und wiedergequollene Fäden; $q = 2{\cdot}36$.

Gruppe II. (Fäden gesponnen aus Viscose mit 4% Cellulosegehalt):
- IIa. frisch hergestellte Fäden; $q = 9{\cdot}75$;
- IIb. getrocknete und wieder gequollene Fäden; $q = 2{\cdot}58$.

Wegen der Verwendung von Alkoholen als Imbibitionsmittel war es hier nicht mehr nötig, die Fäden zuerst mit Toluol zu durchtränken, da beim Ersatz des einen Alkohols durch einen anderen keine Volumänderung zu beobachten ist. Auch sind die Alkohole schwerlich vollkommen wasserfrei zu erhalten, so daß es als genügende Entwässerung betrachtet wurde, die Präparate zweimal in absoluten Alkohol zu legen.

Mit jedem der in zunehmendem Maße plastisch vorgedehnten Präparate wurden die folgenden Zustände durchlaufen:

1. Wasser,	5. Benzylalkohol,
2. Äthylalkohol abs.,	6. Methylenjodid,
3. Amylalkohol,	7. Wasser (über Aceton),
4. Cyclohexanol,	8. Lufttrocken.

Die Vorgangsart war derart, daß die ganzen Fäden der Reihe nach in die verschiedenen Flüssigkeiten gelegt wurden. In jedem Zustand wurde jeweils so lange gewartet, bis keine Änderung der Doppelbrechung mehr auftrat, wozu nie mehr als 12 Stunden notwendig waren. Infolge des beträchtlichen Quellungsgrades der Fäden (über $q = 2$) können sich die Flüssigkeiten relativ schnell austauschen.

In jedem Zustande wurden Doppelbrechung und Dicke des Fadens unter dem Mikroskop gemessen, und zwar immer an derselben Stelle des Präparates. Zur Verwendung gelangte gelbes Natriumlicht ($\lambda = 590 \cdot 10^{-7}$ cm). Die zur Bestimmung des Gangunterschiedes in Wellenlängen angewandte Methode wurde im I. Teil dieser Arbeit schon beschrieben; sie war auf $1/8\ \lambda$ genau.

Die Hauptfehlerquelle bei allen Messungen ist die Bestimmung des Quellungsgrades. Da die Dicke der Fäden innerhalb $\pm 5\%$ Schwankungen aufweist und der Fadenquerschnitt nie ideal kreis-

[1]) XV. Mitteilung, loc. cit.

förmig wird, müßte man bei der Berechnung des Quellungsgrades aus einer Dickenmessung mit einem möglichen Fehler von 10% rechnen. Dadurch, daß wir die Messung der Dicke immer an derselben Stelle des Fadens vornahmen, wird dieser Fehler zwar weitgehend beseitigt, doch können sich Ablesefehler (Schätzung von Bruchteilen der Skalenteilstriche im Okular) und Abweichungen vom kreisförmigen Querschnitt der Fäden bei der Berechnung von Quellungsänderungen auch dann noch als 2 bis 3% Fehler auswirken. Welche Folgen dieser Umstand auf die Auswertung der gefundenen Zahlen haben muß, wird an Ort und Stelle gezeigt werden.

Da die vier Versuchsreihen in genau der gleichen Weise durchgeführt wurden, genügt es hier wohl, die experimentellen Daten und deren Auswertung an einem einzigen Beispiel ausführlich in Zahlen und allen Einzelheiten wiederzugeben. Wir wählen dazu willkürlich die Reihe IIa, frisch gequollene Fäden aus 4%iger Viscose, deren q im Ausgangszustand gleich 10 war. Tabelle 1 bringt die in den einzelnen Zuständen gemessenen Dicken und Doppelbrechungen, letztere bereits als spezifische Gesamt-Do (G/d) umgerechnet, erstere in μ ausgedrückt. Die Vordehnungen der Fäden sind gleichfalls angeführt.

Tabelle 1.

	Dehnungsgrad	a	b	c	d	e	f	g
		1·94	1·84	1·72	1·60	1·47	1·29	1·06
1. Wasser	Dicke (10^{-4} cm)	524	586	662	711	750	854	945
	$G/d \cdot 10^3$	8·28	5·77	4·23	3·11	2·42	1·38	0·31
2. Äthylalkohol	d	480	544	607	665	719	810	908
	$G/d \cdot 10^3$	9·20	6·35	4·61	3·43	2·46	1·46	0·28
3. Amylalkohol	d	476	543	605	664	719	806	905
	$G/d \cdot 10^3$	8·05	5·56	3·99	2·88	2·15	1·23	0·19
4. Cyclohexanol	d	476	544	605	662	716	804	902
	$G/d \cdot 10^3$	6·48	4·27	3·03	2·12	1·44	0·83	0·13
5. Benzylalkohol	d	479	541	605	649	740	823	904
	$G/d \cdot 10^3$	5·85	3·81	2·68	1·78	1·23	0·64	0·07
6. Methylenjodid	d	435	388	546	605	649	740	823
	$G/d \cdot 10^3$	11·50	8·30	6·20	4·26	3·41	1·99	0·45
7. Wasser	d	519	575	644	697	739	834	925
	$G/d \cdot 10^3$	8·24	6·02	4·35	3·28	2·50	1·41	0·32
8. Lufttrocken	d	252	265	276	292	316	360	455.
	$G/d \cdot 10^3$	27·4	23·9	20·6	16·4	13·0	7·6	1·6

Als wichtiges Ergebnis kann zunächst die Tatsache verzeichnet werden, daß die in Wasser gemessenen Zahlen, sowohl was Dicke als auch was Doppelbrechung betrifft, am Beginn und Ende der Reihe bei allen Fäden gut übereinstimmen. Daraus ergibt sich, daß die Durchtränkungen 2 bis 6 wohl keine bleibenden Veränderungen von Bedeutung in der Gelstruktur hinterlassen haben, eine Tatsache, die uns für alle kommenden Betrachtungen festen Boden unter den Füßen verleiht. Weiter sieht man aus den Werten des Durchmessers, daß die Quellungsgrade beim Übergang von Wasser in Äthylalkohol um etwa 15 bis 20% abnehmen, aber in den weiteren Alkoholen praktisch konstant bleiben. Eine nochmalige Entquellung findet beim Einlegen in Methylenjodid statt, und zwar wird q abermals um etwa 20% niedriger. Im Wasser quellen die Fäden dann wieder nahezu auf ihr ursprüngliches Volumen auf.

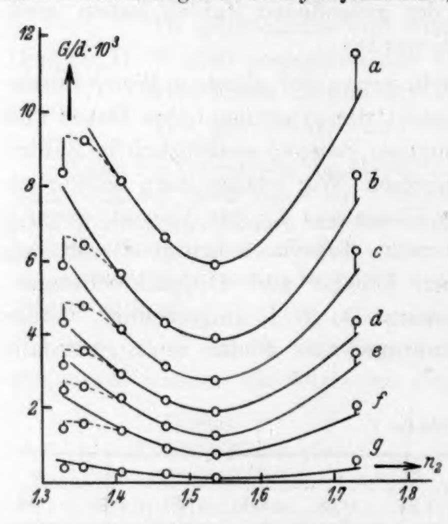


Abb. 3. Reihe WIENERscher Kurven aus Tabelle 1. Die Bezeichnung der Vordehnungen durch Buchstaben korrespondiert mit derjenigen der Tabelle 1.

Trägt man die Doppelbrechungswerte der Tabelle 1 gegen den Brechungsindex des Imbibitionsmittels auf, so entsteht eine Schar von WIENERschen Kurven, dargestellt in Abb. 3. Eine Kurve entspricht jeweils einer senkrechten Reihe in Tabelle 1. Bei den Punkten Wasser und Methylenjodid ist durch kleine Striche angedeutet, wohin sie zu liegen kommen, wenn man sie nach Gleichung (2) auf den Quellungsgrad der Alkohole umrechnet. Für kleinere Dehnungsgrade liegen die ganzen Kurven tiefer, weil die Eigen-Do noch weit von ihrem Endwert entfernt ist, und außerdem ist ihre Krümmung geringer, weil nur kleinere Anteile der Stäbchen-Do sich der Eigen-Do überlagern.

Nun kann man darangehen, die rechnerische Zerlegung in Stäbchen-Do und Eigen-Do vorzunehmen und zunächst aus der Stäbchen-Do das f zu bestimmen. Wie schon beschrieben, muß dies deshalb aus der reinen Stäbchen-Do geschehen, weil nach Gleichung (2) in den Eigen-Do-Werten aus dem Kurvenminimum immer beide Unbekannten E und f auf einmal enthalten sind.

Die Vorgangsweise ist so, daß man von der gefundenen Gesamt-Do die auftretende Eigen-Do abzieht. Letztere erhält man aus dem

Minimum der betreffenden Kurve, doch muß man hierbei auf allfällige Unterschiede im Quellungsgrad achten. Da die Doppelbrechung des Minimums durch $f \cdot E/q$ gegeben ist, der betrachtete Kurvenpunkt aber einen Quellungsgrad von q' aufweisen kann, muß die Doppelbrechung im Zustand 5. mit dem Faktor q/q' multipliziert werden. Die so erhaltene Zahl subtrahiert man von der experimentellen Gesamt-Do, und die Differenz ist nach (2) $f \cdot S$. Sie wird durch die nach WIENER berechnete Stäbchen-Do dividiert und der Quotient gibt definitionsgemäß das gesuchte f[1]).

Es ist klar, daß man ohne Kenntnis der Quellungsgrade in jedem einzelnen Zustand nicht rechnen kann. Für den wassergequollenen Faden kann q aus der Änderung von Länge und Dicke während der Deformation aus dem bekannten Anfangswert leicht berechnet werden; bei den weiteren Quellungen und Entquellungen kann man wohl die Durchmesser der Fäden auf etwa 1% genau mikroskopisch messen, doch bereitet die Feststellung geringer Längenänderungen an kleinen, oft leicht gekrümmten Fadenstückchen Schwierigkeiten. Da aber aus vielen anderen Versuchen der Verlauf der Quellungsanisotropie mit der Dehnung empirisch bekannt ist, kann man bei bekanntem Dehnungsgrade aus der Änderung der Dicke diejenige der Länge mit genügender Genauigkeit vorhersagen. Auf diesem Wege kann man die Quellungsgrade der Objekte in allen Zuständen ermitteln.

Tabelle 2 stellt als Ergänzung zu Tabelle 1 für die Zustände 1. bis 6. die berechneten Größen q, $S_{(\text{WIENER})}$, $f \cdot S_{(\text{exper.})}$ und f zusammen. Für die Zustände 5. und 8. (Benzylalkohol und lufttrocken) wurde für die Stäbchen-Do der Wert Null angenommen; 5. stellt ja das Kurvenminimum dar und die 10% Wasser im lufttrockenen Faden kann man in erster Näherung vernachlässigen, da gezeigt werden konnte, daß sich kleine Mengen Wasser in den Objekten auf optischem Wege nur schwach manifestieren[2]). In den Zuständen 5. und 8. tritt demnach praktisch reine Eigen-Do auf, und es sollte möglich sein, die Zahlen durch bloße Berücksichtigung des Quellungsgrades ineinander umzurechnen; dies wird weiter unten in Tabelle 5 versucht.

Bei Betrachtung von Tabelle 2 bezüglich der darin enthaltenen f-Werte muß leider festgestellt werden, daß die erwünschten einfachen Verhältnisse auch bei Verwendung von Alkoholen und Wasser allein nicht vorzuliegen scheinen, da die gleiche Art der Auswertung nicht

---

[1]) Die theoretische Stäbchen-Do wurde durch Interpolation für den jeweiligen Quellungsgrad aus Kurven abgelesen, die für jedes Imbibitionsmittel auf Grund mehrerer berechneter Punkte nach den Formeln (3) und (3′) S als Funktion von q darstellen. [2]) Siehe die in Anm. 2 und 3 S. 275 zitierten Arbeiten.

Tabelle 2.

	Dehnungsgrad	a	b	c	d	e	f	g
		1·94	1·84	1·72	1·60	1·47	1·29	1·06
1. Wasser	q	5·32	6·32	7·55	8·10	8·45	9·40	9·60
	$S \cdot 10^3$ (theor.)	4·7	4·15	3·48	3·2	3·05	2·65	2·55
	$f \cdot S \cdot 10^3$ (gef.)	3·43	2·60	1·89	1·67	1·37	0·78	0·24
	f	0·73	0·63	0·57	0·52	0·45	0·28	0·09
2. Äthyl-alkohol	q	4·45	5·25	6·35	6·85	7·2	8·9	9·1
	$S \cdot 10^3$ (theor.)	3·98	3·58	3·08	2·87	2·73	2·08	2·03
	$f \cdot S \cdot 10^3$ (gef.)	3·40	2·54	1·93	1·65	1·23	0·82	0·21
	f	0·85	0·71	0·63	0·58	0·45	0·39	0·10
3. Amyl-alkohol	q	4·4	5·25	6·35	6·85	7·2	8·85	9·05
	$S \cdot 10^3$ (theor.)	2·2	2·08	1·85	1·78	1·68	1·38	1·35
	$f \cdot S \cdot 10^3$ (gef.)	2·14	1·80	1·31	1·10	0·92	0·59	0·12
	f	0·97	0·87	0·71	0·62	0·55	0·43	0·09
4. Cyclo-hexanol	q	4·4	5·25	6·35	6·85	7·2	8·85	9·05
	$S \cdot 10^3$ (theor.)	0·6	0·57	0·53	0·5	0·5	0·4	0·4
	$f \cdot S \cdot 10^3$ (gef.)	0·57	0·46	0·36	0·34	0·21	0·19	0·06
	f	0·90	0·81	0·68	0·68	0·42	0·47	0·15
5. Benzyl-alkohol	q	4·45	5·25	6·35	6·85	7·2	8·85	9·05
6. Methylen-jodid	q	3·65	4·25	5·05	5·35	5·6	6·8	6·9
	$S \cdot 10^3$ (theor.)	4·5	4·13	3·75	3·6	3·48	2·97	2·93
	$f \cdot S \cdot 10^3$ (gef.)	4·37	3·60	2·83	1·98	1·83	1·15	0·36
	f	0·97	0·87	0·75	0·55	0·52	0·39	0·12

bei allen durchlaufenden Zuständen dasselbe f ergibt. Die Fäden in Wasser liefern kleinere Zahlen, als die in Äthylalkohol, und diese wieder kleinere, als die Versuche in den anderen vier Flüssigkeiten, deren Resultate man allerdings als miteinander übereinstimmend bezeichnen kann. Diese Verhältnisse äußern sich schon in Abb. 3, wo besonders die Wasserpunkte ganz deutlich unterhalb ihrer Kurven zu liegen kommen. Die Frage, ob diese Abweichungen durch experimentelle Ungenauigkeiten bedingt sein können, muß verneint werden, da die Unterschiede überall denselben Gang aufweisen. Auch die Versuchsergebnisse der drei anderen, hier aus Gründen der Raumersparnis nicht in extenso wiedergegebenen Versuchsreihen (Ia, Ib und IIb) zeigen das anomale Verhalten des Wassers in genau derselben Weise, und auch der Äthylalkohol ergibt dort ebenfalls noch zu niedrige Werte für f.

Es ist hier am Platze, die Ungenauigkeiten aufzuzeigen, die sich aus der Unmöglichkeit einer fehlerlosen Bestimmung des Quellungsgrades zwangsläufig

ergeben. Wohl bleiben die eben besprochenen Unterschiede zwischen den f-Werten davon in ihrem Prinzip unberührt, da sie deutlich immer in derselben Richtung liegen, doch muß man sich darüber klar sein, daß die Zahlen von kleinen Versuchsfehlern nicht unbedeutend beeinflußt werden und muß untersuchen, wie groß diese Ungenauigkeiten werden können.

Zu diesem Zwecke betrachten wir noch einmal Gleichung (2). Sie weist auf der rechten Seite zwei Glieder auf, in deren einem der Quellungsgrad steht und aus deren anderem das f berechnet wird. Man kann nun leicht zeigen, daß sich kleine Fehler im Quellungsgrad von etwa 3% bei der Bestimmung von f am stärksten auswirken, wenn das Glied $f \cdot S$ klein ist gegen $f \cdot E/q$. Nehmen wir als Beispiel Faden a in Cyclohexanol, dann rechnen wir (siehe Tabelle 1):

$$\frac{G}{d} - \frac{f \cdot E}{q} = f \cdot S,$$

$$6{\cdot}48 \cdot 10^{-3} - 5{\cdot}91 \cdot 10^{-3} = 0{\cdot}57 \cdot 10^{-3}.$$

[Die Zahl 5·91 ist entstanden, indem die in Zustand 5. (Benzylalkohol) beobachtete Do von 5·85 für den Unterschied im Quellungsgrad mit Zustand 4. (Cyclohexanol) korrigiert wurde.]

Ändern wir nun das Glied $f \cdot E/q$ bloß um 2%, so entsteht:

$$6{\cdot}48 \cdot 10^{-3} - 6{\cdot}028 \cdot 10^{-3} = 0{\cdot}452 \cdot 10^{-3},$$

also eine Zahl, die um 20% von der vorigen verschieden ist. In Amylalkohol, wo die Stäbchen-Do höhere Werte erreicht, wirken sich 2% Fehler bei q immerhin noch um 8% bei f aus.

Für die weitere Verwendung der gefundenen f-Werte in bezug auf den eigentlichen Zweck dieser Arbeit scheiden nach obigem die anomalen Zahlen beim Wasser und beim Äthylalkohol aus. Wir wollen auch auf Mittelwertsbildung zwischen den genähert übereinstimmenden Werten für Amylalkohol, Cyclohexanol und Methylenjodid verzichten und nur die f-Werte aus Amylalkohol berücksichtigen, da diejenigen aus Cyclohexanol nach obigem mit zu großen Fehlern behaftet sein können und Methylenjodid unter allen Alkoholen von vornherein als ein Außenseiter zu betrachten ist.

In Tabelle 3 sind sämtliche aus den Beobachtungen in Amylalkohol hergeleiteten f-Werte zusammengefaßt.

Es ist nach allem, was über die Messungen gesagt worden ist, klar, daß die gefundenen f-Werte leider keine große Genauigkeit beanspruchen können. Ihre Unsicherheit ist mit wenigstens $\pm 5\%$ zu veranschlagen. Außerdem bleibt die Wahl von Amylalkohol und Benzylalkohol als einziger Bezugsflüssigkeiten trotz sorgfältigster Überlegung noch mit einer gewissen Willkür behaftet.

Doch genügen die Zahlen der Tabelle 3, wie jetzt zu zeigen ist, für einige wichtige Schlußfolgerungen.

Tabelle 3. Aus der Stäbchen-Do in Amylalkohol abgeleitete Werte für den Orientierungsfaktor f (v = Dehnungsgrad).

		a	b	c	d	e	f	g
Reihe Ia	v	2·00	1·85	1·70	1·55	1·45	1·28	
	f	0·96	0·89	0·70	0·63	0·57	0·43	
Reihe Ib	v	2·32	2·20	2·08	1·90	1·75	1·43	
	f	0·83	0·81	0·72	0·72	0·58	0·36	
Reihe IIa	v	1·94	1·84	1·72	1·60	1·47	1·29	1·06
	f	1·00	0·87	0·71	0·62	0·55	0·43	0·09
Reihe IIb	v	2·67	2·40	2·23	2·08	1·83	1·50	
	f	0·99	0·92	0·91	0·78	0·66	0·47	

5. Die aus den Wienerschen Kurven abgeleiteten Werte für die Eigendoppelbrechung.

Die im Minimum der Kurven (Zustand 8; Benzylalkohol) gemessene Doppelbrechung G/d (Tabelle 1) ist nach (2) definitionsgemäß gleich $f \cdot E/q$. Mit Hilfe des bekannten Quellungsgrades q und der Zahlen für f aus Tabelle 3 kann nach der Gleichung:

$$E = \frac{G_{\min}}{d} \cdot \frac{q}{f} \tag{4}$$

die Eigen-Do berechnet werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4. Aus dem Minimum der Wienerschen Kurven berechnete Werte der „reinen“ Eigendoppelbrechung $E \cdot 10^3$ für die Fäden aus Tabelle 3.

	a	b	c	d	e	f	g
Reihe Ia	38	34	37	27	26	23	—
Reihe Ib	38	33	35	32	29	21	—
Reihe IIa	27	23	24	20	16	13	7
Reihe IIb	31	31	21	21	18	11	—

Es springt sofort ins Auge, daß gegen alle Erwartung die „Eigendoppelbrechung“ keine unveränderliche Materialkonstante darstellt, sondern einen mit der Dehnung zunehmenden Wert aufweist. Es ist dies wohl das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit, dessen theoretische Bedeutung weiter unten noch diskutiert werden soll.

Schon jetzt ist aber klar, daß dadurch die vierte der Voraussetzungen für Formel (2) nicht erfüllt ist (siehe S. 275). Das Bild von Stäbchen, die sich bei der Deformation orientieren und von

allem Anfang an eine gegebene Eigen-Do besitzen, kann also der Wirklichkeit nicht entsprechen. Auf Grund dieser Erkenntnis müßten auch die Ergebnisse der früher zitierten ersten optischen Arbeiten von KRATKY und PLATZEK[1]), in denen konstantes E vorausgesetzt wurde, in mancher Richtung etwas modifiziert werden.

Interessant ist nun noch die Prüfung, ob die nach der Formel:

$$\frac{G_{\min}}{d \cdot q} = fE \tag{4a}$$

auf $q=1$ umgerechneten Größen $f \cdot E$ auch mit den für getrocknete Fäden ($q=1$) beobachteten Do-Werten übereinstimmen, mit anderen Worten, ob die spezifische Do in Zustand 5 (Tabelle 1) durch Multiplikation mit q in diejenige von Zustand 8 umzurechnen ist. Dies geschieht in Tabelle 5, aus der ersichtlich ist, daß die Rechnung zu vernünftigen Resultaten führt; innerhalb gewisser Grenzen kann man die Do im trockenen Zustande vorhersagen. Diese Grenzen betragen zwar in einigen Fällen bis zu 20% der Werte, doch ist es wichtig, dem Gang und der Art der Abweichungen Aufmerksamkeit zu widmen.

Tabelle 5. Spezifische Doppelbrechung im trockenen Zustand; beobachtet und berechnet aus Zustand 5 (Tabelle 1) mit Hilfe von q in Benzylalkohol.

Reihe Ia	q in Benzylalkohol	1·9	2·2	3·0	3·55	3·4	3·75	
	$G/d \cdot 10^3$ ber.	36·0	31·0	25·6	16·9	15·3	9·9	
	$G/d \cdot 10^3$ beob.	34·0	31·1	26·6	20·0	18·2	13·1	
Reihe Ib	q in Benzylalkohol	1·8	1·95	2·0	2·05	2·3	2·2	
	$G/d \cdot 10^3$ ber.	32·4	27·6	24·5	22·3	15·6	8·25	
	$G/d \cdot 10^3$ beob.	31·7	26·8	24·9	22·7	16·3	7·55	
Reihe IIa	q in Benzylalkohol	4·45	5·25	6·35	6·85	7·2	8·85	9·01
	$G/d \cdot 10^3$ ber.	26·0	20·0	17·0	12·4	8·9	5·7	0·6
	$G/d \cdot 10^3$ beob.	27·4	23·9	20·6	16·4	13·0	7·6	1·6
Reihe IIb	q in Benzylalkohol	2·6	2·7	2·9	3·1	2·9	2·8	
	$G/d \cdot 10^3$ ber.	30·2	28·2	19·5	16·6	12·1	5·3	
	$G/d \cdot 10^3$ beob.	27·3	26·3	20·5	17·3	13·4	5·7	

Eine recht gute Übereinstimmung findet man in den Reihen Ib und IIb. Beträchtlicher sind die Abweichungen in den Reihen Ia und IIa, und zwar werden sie hier bei abnehmendem Dehnungsgrad immer größer. Achtet man zugleich auf den Quellungsgrad q in

[1]) O. KRATKY und P. PLATZEK, loc. cit.

Benzylalkohol[1]), dann sieht man, daß sich gequollener und lufttrockener Zustand dann richtig ineinander umrechnen lassen, wenn der Quellungsgrad q nicht mehr als etwa 2 betrug, daß aber die Rechnung niedrigere Zahlen ergibt, wenn die Objekte höher gequollen waren. Auch dies betrachten wir als ein weiteres wichtiges Ergebnis für die spätere Diskussion[2]).

In diesem Zusammenhang ist noch die Überlegung wichtig, daß die reine Eigen-Do durch bloße Dehnung und spannungsfreies Trocknen bei Fäden aus 8%iger Viscose nicht größer als etwa $40 \cdot 10^3$ werden kann und für solche aus 4%iger Vicose nicht viel über $30 \cdot 10^3$ erreichen wird, da ja die f-Werte für die höchsten Dehnungen dem Endwert von 1 schon sehr nahe kommen. Diese Zahlen bilden somit an den beiden erwähnten Materialien eine obere Grenze für die „Konstante" E. Es sei jedoch an dieser Stelle betont, daß die eben diskutierten Ergebnisse auf den weiter oben durchgeführten Überlegungen aufgebaut sind, auf Grund deren eine Entscheidung zugunsten der f-Werte aus dem Zustand in Amylalkohol getroffen wurde.

6. Der Verlauf des Orientierungsfaktors f in Funktion der Dehnung.

Um von qualitativer Übereinstimmung mit den Messungen der Quellungsanisotropie[3]) sprechen zu können, ist zunächst zu fordern:

1. Daß bei den wiedergequollenen Fäden mit niedrigerem Quellungsgrad (Reihen Ib und IIb) die Zunahme von f in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v langsamer erfolgt, als bei den höher gequollenen Fäden (Reihen Ia und IIa).

2. Daß dagegen die Zunahme von f in Funktion des „charakteristischen Dehnungsgrades" v_t sich als unabhängig vom Quellungsgrad erweist. Weiter kann dann noch geprüft werden, ob

---

[1]) Zu dem Verlauf von q mit der Dehnung sei daran erinnert, daß, wie früher dargetan (Kolloid-Z. 81 (1937) 300), das Volumen stark gequollener Fäden beim Dehnen abnimmt. Bei den wiedergequollenen Fäden mit geringem Quellungsgrad (Reihen Ib und IIb) nimmt das Volum zuerst etwas zu und dann wieder ab.

[2]) Die für den lufttrockenen Zustand 8 berechneten und beobachteten Werte bedürfen eigentlich noch einer kleinen Korrektur, weil die Fäden hier immerhin noch etwa 10% Wasser enthalten. Da aber nach den in den früher auf S. 275 zitierten Arbeiten der optische Einfluß geringer Mengen Wassers nicht mehr quantitativ nach den Wienerschen Formeln berücksichtigt werden kann, ist es besser, diese Korrektur nicht quantitativ zu berechnen.

[3]) VIII., XII., XIII. und XIV. Mitteilung: Kolloid-Z. 87 (1939) 296. Proc. Acad. Amsterdam 42 (1939) 798. Kolloid-Z. (1939) im Druck.

die früher theoretisch gefundene Beziehung zwischen f und der Quellungsanisotropie Q [1]):

$$f = \frac{2(Q-1)}{2Q+1} \tag{5}$$

bestätigt wird.

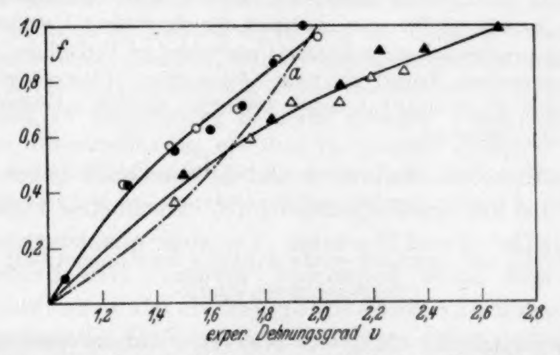


Abb. 4. Ausgezogene Kurven: f-Werte aus Tabelle 3 in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v; ○ und ● frisch gequollene Fäden der Reihen Ia und IIa; △ und ▲ wiedergequollene Fäden der Reihen Ib und IIb. Kurve a: Theoretischer Verlauf von f nach dem II. Kratkyschen Grenzfall.

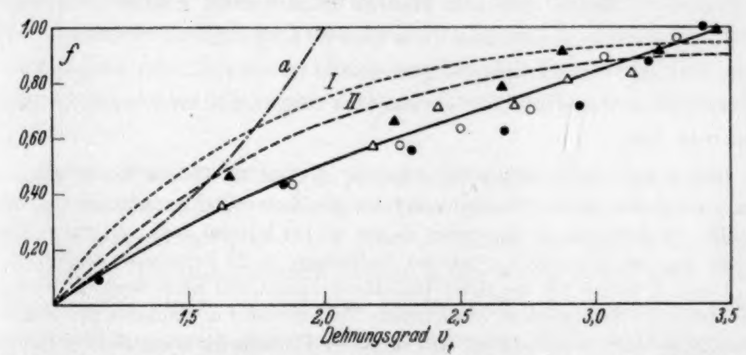


Abb. 5. Die gleichen f-Werte der Abb. 4 in Funktion des charakteristischen Dehnungsgrades v_t. Bezeichnung der Punkte wie in Abb. 4; gestrichelte Kurven berechnet nach Formel (5): I für Fäden aus 8% Viscose; II für Fäden aus 4%iger Viscose. Kurve a: theoretischer Verlauf für II. Kratkyschen Grenzfall.

In Abb. 4 sind die f-Werte aus Tabelle 3 gegen den experimentellen Dehnungsgrad v aufgetragen. Wir sehen, daß Forderung 1 erfüllt ist.

In Abb. 5 sind dann die gleichen f-Werte gegen den charakteristischen Dehnungsgrad v_t aufgetragen[2]). Alle Meßpunkte fallen

[1]) IX. Mitteilung, Kolloid-Z. 88 (1939) 68. [2]) Bei der Konstruktion dieser Abbildung sind die Lagen der durch die Dreiecke dargestellten Meßpunkte der

nun innerhalb der (immerhin ziemlich großen) Versuchsfehler nahezu auf eine Kurve, wodurch auch Forderung 2 befriedigt wird.

Um vollständige Analogie mit den Messungen der Quellungsanisotropie, der Doppelbrechung im trockenen Zustande[1]) und der Kraft-Dehnungs-Diagramme[2]) feststellen zu können, müßte man eigentlich für die Reihen I einerseits und die Reihen II andererseits noch einen kleinen Unterschied im Verlauf der $f-v_t$-Kurven finden, da verschiedene Fadenarten verwendet wurden. Dieser kommt aber hier infolge der durch die Beobachtungsfehler bedingten ziemlich erheblichen Streuung nicht mehr zum Ausdruck.

Die gestrichelten Kurven I und II in Abb. 5 geben den nach Formel (5) aus der Quellungsanisotropie berechneten Verlauf für die Fäden der Reihen I und II wieder. Von einer quantitativen Übereinstimmung darf nicht gesprochen werden. Die beobachteten f-Werte liegen durchaus niedriger als die berechneten, doch ist die Ähnlichkeit im Gang der Kurven nicht zu verkennen.

Es sei noch erwähnt, daß das Zusammenfallen der $f-v_t$-Kurven im Gegensatz zum Divergieren der $f-v$-Kurven ebenfalls zurückgefunden wird, wenn man statt der f-Werte aus Amylalkohol, die viel niedrigeren f-Werte der mit Wasser imbibierten Fäden untersucht. Es darf daher wohl als bewiesen angesehen werden, daß auch für die optischen Eigenschaften der Dehnungsgrad v_t der für den erreichten Orientierungszustand einzig maßgebende ist.

Wollte man sich an dieser Stelle fragen, ob etwa die Theorie des II. Kratkyschen Grenzfalles (ideale Netzstruktur) den Erscheinungen gerecht werden kann, so müßte die Antwort, im Gegensatz zu der bis vor kurzem noch von uns in Übereinstimmung mit Kratky vertretenen Auffassung, wohl verneinend ausfallen. In Abb. 4 und 5 haben wir als strich-punktierte Linien den nach dem II. Kratkyschen Grenzfall theoretisch zu erwartenden Verlauf von f in Funktion der Dehnung eingezeichnet, und soviel ist klar, daß von einer Übereinstimmung nicht gesprochen werden kann, weder wenn man v, noch wenn man v_t als Dehnungsmaß heranzieht.

Abgesehen von der Kurvenform spricht aber schon eine ganz einfache Tatsache in diesem Sinne, sobald man sich über die Bedeutung von v_t klar geworden ist und diese Größe nicht etwa als zufällig oder konstruiert, sondern als den wirklichen Dehnungsgrad ansieht. Man muß dann die Gültigkeit des II. Grenzfalles für Hydratcellulose schon deshalb ausschließen, weil hier Dehnungsgrade von $v_t = 4$ bis 5, an besonderen Präparaten sogar von 7 bis 8 erzielt werden können,

---

wiedergequollenen Fäden wegen der kleinen Anisotropie der Ausgangsfäden etwas nach rechts korrigiert worden, indem die v_t-Werte mit 1·1 multipliziert wurden. Die Gründe für diese Korrektur sind in der XV. Mitteilung angegeben. In Abb. 4 ist diese Korrektur nicht vorgenommen.

[1]) XV. Mitteilung, loc. cit. [2]) XII. bis XIV. Mitteilung, loc. cit.

während das Netzmodell nur 100% Dehnung zuläßt. Die Vorstellung starrer micellarer Stäbchen mit unveränderlichen Verknüpfungspunkten scheint eben nicht der Wirklichkeit zu entsprechen. Auch die „Konzession", daß man den Scharnieren eine gewisse Dehnbarkeit zuspricht, kann über die großen Unterschiede in den erreichbaren charakteristischen Dehnungen nicht mehr hinweg helfen.

Auch die neueren Beobachtungen über die Quellungsanisotropie[1]) führen letzten Endes zu diesem Resultat, und die bisherigen (noch etwas unvollständigen) Ergebnisse der Röntgenuntersuchung stehen damit nicht im Widerspruch[2]).

Daß Kratky und Platzek bei ihren optischen Untersuchungen zu einer annähernden Übereinstimmung mit dem II. Grenzfall gelangten und auch wir früher aus der Quellungsanisotropie darauf schlossen, ist ausschließlich auf die Nichtberücksichtigung des charakteristischen Dehnungsgrades v_t zurückzuführen!

7. Diskussion und Versuch einer Deutung der optischen Analysenergebnisse.

Im vorangehenden ist es schon klar geworden, daß die im 2. Abschnitt betonten Voraussetzungen, auf denen die Grundformel (2) aufgebaut wurde, in ihrer einfachen Form nicht zutreffen können. Schon die Inkonstanz der Größe E weist darauf hin, daß Anzahl, Größe, Gestalt und Beschaffenheit der doppelbrechenden Elementarteilchen bei der Dehnung nicht sämtlich unverändert bleiben können. Es gehen bei der Dehnung noch andere Dinge vor, als lediglich eine Orientierung ursprünglich vorhandener „Kristallite".

Unter Berücksichtigung unserer heutigen Anschauungen über den Feinbau der Hydratcellulose ist auch nichts anderes zu erwarten. Das Cellulosegel enthält außer einer gewissen, übrigens unbekannten und schwer abzuschätzenden Menge gittermäßig geordneter Materie ohne Zweifel einen erheblichen Prozentsatz „amorpher" Substanz, bestehend aus nicht gittermäßig geordneten Makromolekülen, über deren geometrische Lage und Gestalt nur Vermutungen möglich sind. Soviel ist aber wohl sicher, daß hier die Bezeichnung „amorph" keineswegs genügt und manchmal irreführend sein kann. Nach C. Herrmann[3]) gibt es 18 mögliche Molekülanordnungen, welche zwischen dem ungeordneten (amorphen) und dem vollständig gittermäßig geordneten Zustand gedacht werden können. Diese mesomorphen Zwischenzustände der Ordnung, unter denen der nematische und

[1]) Vgl. VIII. Mitteilung, Abb. 5, Kolloid-Z. **87** (1939) 305. [2]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86** (1939) 245. [3]) C. Herrmann, Z. Kristallogr. A **79** (1931) 186.

smektische Zustand die bekanntesten sind, können Doppelbrechung und oft auch charakteristische Röntgeninterferenzen aufweisen.

Weiter ist mit der Möglichkeit von Gestaltsveränderungen der Makromoleküle selbst (Entknäuelungsvorgängen) Rechnung zu halten.

Für uns ist es wichtig zu übersehen, wie diese mannigfachen Strukturmöglichkeiten die der Beobachtung zugängliche Stäbchen- und Eigendoppelbrechung beeinflussen können und ob Aussicht besteht, eine teilweise Entwirrung dieser Verhältnisse herbeizuführen. Eine systematische Diskussion der optischen Eigenschaften verschiedener mesomorpher Strukturen, wie sie C. Herrmann für die Röntgeninterferenzen gegeben hat, liegt unseres Wissens noch nicht vor, wäre aber sehr erwünscht. Die nachfolgenden Betrachtungen sind aus dem Wunsch entstanden, eine Deutung unserer optischen Versuchsergebnisse anzubahnen. Sie seien lediglich in diesem Sinne zur Diskussion gestellt, machen daher keinen Anspruch darauf, vollkommen bzw. physikalisch ganz einwandfrei zu sein.

Wir wollen zuerst nacheinander folgende idealisierte Fälle betrachten:

1. Im isotropen Ausgangszustand liegen ausschließlich kristalline Stäbchen vor, die sich bei der Deformation bloß orientieren und ihre Gestalt bzw. sonstigen Eigenschaften nicht verändern.

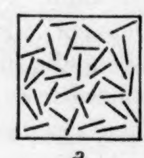
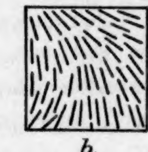
2. Im Ausgangszustand liegen ausschließlich nicht gittermäßig geordnete Makromoleküle vor:

a) Die Makromoleküle sind geradlinig.

b) Die Makromoleküle sind mehr oder weniger geknäuelt bzw. gefaltet.

1. Kristalline Stäbchen.

Wir schließen uns hier einer früher schon von Kratky gegebenen Betrachtung an[1]). Die ursprüngliche Anordnung der Stäbchen kann man sich danach (siehe Abb. 6) in dreierlei Weise denken.


a. b. c.

Abb. 6. Schema der Anordnung kristalliner Stäbchen im isotropen Zustand.

[1]) O. Kratky, Kolloid-Z. 68 (1934) 347.

a) Die **Unordnung** setzt sich bis in kleinste Bereiche fort.

b) Benachbarte Stäbchen liegen einander nahezu parallel; **verwackelte Parallelität**.

c) **Bündelung**. In sich gut geordnete Bündel, die ihrerseits wieder regellos gelagert sind.

Nur bei b) und c) liegt „Ordnung in kleinsten Bereichen" vor.

Es werde nun bei konstantem Volum eine Orientierung durch Deformation veranlaßt, bei der lediglich ein Drehen der Stäbchen stattfindet. Die drei Fälle sind dann nach Kratky zu unterscheiden, indem man bei konstantem Volumen den Quotienten $\varkappa$ zwischen Stäbchen-Do und Eigen-Do bei fortschreitender Dehnung betrachtet. Schreiben wir:

$$\varkappa = \frac{f_s \cdot S}{f_E \cdot E} = \frac{f_s}{f_E} k \quad \text{und} \quad \frac{f_s}{f_E} = \lambda,$$

dann sind S und E darin die Stäbchen- und Eigen-Do bei idealer Orientierung, die für alle Fälle dieselben sind. Ihr Verhältnis k ist somit konstant. f_E ist eine reine Orientierungsgröße, sein Wert hängt nur vom Orientierungsgrad ab; f_s dagegen ist nicht bloß von der Orientierung, sondern außerdem davon abhängig, ob überhaupt Bereiche mit parallelen Zylindern vorliegen, die zu einer Stäbchen-Do Veranlassung geben können. Im Falle a) gibt es solche Bereiche überhaupt nicht, sie entstehen erst allmählich bei der Orientierung. Hier wird somit λ beim Dehnen zunehmen. Im Fall c) gibt es von Anfang an Bereiche mit Stäbchen-Do, die sich beim Dehnen gleichrichten. Dabei wird also λ konstant bleiben. In Fall b) gibt es auch von Anfang an parallele Stäbchen und wird λ ebenfalls ungefähr konstant bleiben. Es ist aber eine kleine Steigerung zu erwarten, weil die parallel-zylindrische Anordnung besser wird.

Ein Kleinerwerden von λ während der Orientierung könnte jedoch überhaupt nicht vorkommen. Das ist nun aber nach den Beobachtungen im Abschnitt 4 und 5 bei unseren Fäden der **Fall!** Es zeigt dies Tabelle 6. Hier ist die auf $q=1$ reduzierte Do in Benzylalkohol als Eigen-Do eingesetzt und rein formell angenommen worden, daß deren höchster Wert bei $v=1{\cdot}94$ einem f_E von 0·90 (dem aus der Quellungsanisotropie berechneten) entspricht, womit kein großer Fehler gemacht werden kann. Man sieht, daß $f_s/f_E=\lambda$ in Funktion der Dehnung tatsächlich stark abnimmt. Wir haben denn auch vorhin schon geschlossen, daß nicht etwa f_E langsamer ansteigt als f_s, sondern daß die hier als konstant vorausgesetzte

Eigen-Do E in Wirklichkeit keine Konstante ist und vielmehr während der Deformation größer wird.

Tabelle 6. Verhältnis f_s zu f_E in Reihe IIa.

v	E-Do · 10^3 ($q = 1$)	f_E	f_s	$\lambda = f_s/f_E$
1·06	0·64	0·02	0·09	4·5
1·29	5·67	0·20	0·43	2·15
1·47	8·85	0·31	0·55	1·77
1·60	12·4	0·43	0·62	1·44
1·72	17·0	0·59	0·71	1·20
1·84	20·0	0·69	0·87	1·26
1·94	26·0	0·90	1·00	1·11

Das ist aber in Widerspruch mit dem hier betrachteten Bild der kristallinen Stäbchen, das wir für die Deutung unserer Versuche daher verwerfen müssen!

2a. Geradlinige Makromoleküle.

Hier gibt es zunächst die Frage, wie sich ein Bündel parallel liegender, nicht gittermäßig geordneter Fadenmoleküle optisch verhalten wird[1]). Ein solcher Körper wird zweifellos im allgemeinen optisch anisotrop sein. Die Erfahrungen mit flüssigen Kristallen und mit der Strömungsdoppelbrechung zeigen, daß anisodimensionale Moleküle an und für sich anisotrop sind. Eine solche Anisotropie wird als Eigen-Do in Erscheinung treten. Die Größe dieser Eigen-Do wird von manchen Faktoren abhängig sein, so z. B. von der Vollständigkeit der Parallelrichtung und auch vom Abstand zwischen den Ketten. Kommen diese einander so nahe, daß sie sich ganz oder zum Teil gittermäßig ordnen können, so wird die Do steigen[2]). Es ist noch eine offene Frage, ob im Falle der Imbibition mit einer niedrigmolekularen Flüssigkeit auch eine Formdoppelbrechung auftreten kann. In bejahendem Sinne sprechen hier vielleicht Beobachtungen an Acetatseide, deren Röntgenbild bekanntlich keine gittermäßige Ordnung erkennen läßt, bei der aber das Auftreten einer

[1]) Die Moleküle mögen geradlinige parallele Ketten bilden, die eine beliebige Ebene in regellos verteilten Punkten schneiden und auch parallel zu ihrer eigenen Richtung noch beliebig verschoben sein können. (Nach C. Herrmann Translationstyp der nematischen Substanzen.)

[2]) Vgl. die Beobachtungen von P. A. Thiessen und W. Wittstadt an hochgedehntem Kautschuk, Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 33.

Formdoppelbrechung außer Zweifel steht[1]). Es ist aber nicht sicher, daß hier frei imbibierte Makromoleküle vorliegen und nicht etwa übermolekulare, aber nicht kristalline Bündelung auftritt.

Im Falle tatsächlich frei imbibierter Fadenmoleküle sind aber jedenfalls die WIENERschen Formeln nicht ohne weiteres quantitativ anwendbar, da diese definierte Phasengrenzen voraussetzen. Das hier in Frage stehende System ist aber als einphasig zu betrachten[2]).

Nehmen wir an, daß tatsächlich noch eine Art Stäbchen-Do vorliegt; dann ist zu erwarten, daß ihr Wert nicht bloß vom Brechungsindex des Imbibitionsmittels abhängt, sondern auch noch von anderen Faktoren, welche die Wechselwirkung zwischen den Molekülen betreffen, wie z. B. die Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle in nächster

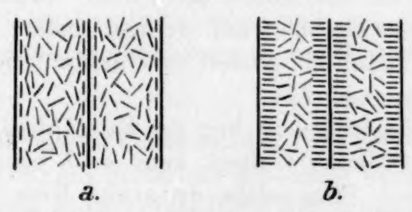


Abb. 7. Schema der verschiedenen Orientierung der Moleküle einer Imbibitionsflüssigkeit mit Bezug auf ein System paralleler Makromoleküle.

Nähe der Ketten. In Abb. 7 haben wir zwei willkürliche Fälle von orientierter Adsorption schematisch dargestellt. Eine von der völligen Unordnung verschiedene Distribution der Moleküllagen in der Imbibitionsflüssigkeit wird sich in den optischen Eigenschaften des Systems unter Umständen durchaus bemerkbar machen können. Es ist weiter vorauszusehen, daß außerdem auch die Eigen-Do des Systems von solchen Wechselwirkungsfaktoren beeinflußt wird[3]).

---

[1]) G. VAN ITERSON und L. CORBEAU, Chem. Weekbl. **30** (1933) 6. H. ZOCHER, Z. Kristallogr. (A) **79** (1931) 122, hat vorgeschlagen, die Bezeichnung Stäbchen-Do nur für kolloide Systeme zu verwenden und die Anisotropie molekulardisperser Systeme stets als Eigen-Do zu betrachten. Bei unseren Objekten dürften beide Fälle nebeneinander und auch Übergänge zwischen diesen beiden vorliegen, so daß eine konsequente Nomenklatur oft schwer durchführbar scheint.

[2]) Vgl. A. FREY-WYSSLING, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas, Berlin 1938, S. 77.

[3]) Es sei hier an die interessante Beobachtung von A. MÖHRING, Kolloid-Beih. **23** (1927) 152 erinnert, daß die positive Eigen-Do der Gelatine bei der Kresolgelatine in eine negative verwandelt wird. Es könnte dies als die Folge einer ge-

In diesem Sinne kann auch eine von uns beobachtete Tatsache gedeutet werden. Sie wurde schon in Abschnitt 3 angeführt und besteht darin, daß bei der Imbibition der Fäden mit Flüssigkeiten verschiedenen chemischen Charakters andersartig verlaufende WIENERschen Kurven resultieren. Besonders auffallend wird diese Veränderung der Gesamtdoppelbrechung bei wechselnder Imbibierung mit den nahezu gleich stark lichtbrechenden Flüssigkeiten Benzylalkohol und Äthylenbromid[1]). Eine andere Möglichkeit zur Erklärung wäre die Annahme einer reversiblen Verschiebung im Mengenverhältnis der gittermäßig orientierten Ketten bei wechselnder Imbibition, die ebenfalls in die Diskussion einbezogen werden kann.

Soviel ist klar, daß hier ziemlich verwickelte Verhältnisse vorliegen können, die einer quantitativen Erfassung heute nicht zugänglich sind.

Verfolgen wir den Fall der geradlinigen Makromoleküle weiter mit Bezug auf den Verlauf ihrer Orientierung, so können wir dabei wieder die drei Fälle aus Abb. 6 betrachten. Obgleich wir uns hier aus obenerwähnten Gründen auf weniger festem Boden befinden, dürfen wir doch wohl im großen und ganzen die gleichen Überlegungen anstellen, wie dort.

Prinzipiell verschieden ist hier der Fall Abb. 6a. Da in kleinen Bereichen keine Ordnung vorliegt, kann auch kaum eine Eigen-Do „vorgebildet" sein. Eine solche entsteht hier, ebenso wie die Stäbchen-Do, erst allmählich im Verlaufe des Orientierungsvorganges. Auch f_E ist dann also keine reine Orientierungsgröße mehr! Daher kann der Fall, daß die Größe λ bei der Deformation abnimmt, hier nicht mehr abgelehnt werden. Dafür braucht bloß f_E schneller anzusteigen als f_s, was ohne weiteres denkbar wäre, wenn man bedenkt, daß die elementare Eigen-Do der kleinsten Bereiche nicht bloß von deren Ordnung abhängt, sondern auch eine empfindliche Funktion des Abstandes der Makromoleküle zueinander sein könnte. Es genügt z. B., eine Neubildung gittermäßig geordneter Bereiche anzunehmen, um einen außerordentlich starken

---

richteten Adsorption des Kresols an dem Molekulargerüst der Gelatine gedeutet werden. In dem gleichen Zusammenhang sei auch auf die interessante Arbeit von G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 1 hingewiesen. Für das System Nitrocellulose—Aceton stellt dieser Autor im Bereich zwischen 0 und 45% Aceton eine Entropieabnahme des Lösungsmittels fest, was auf eine gerichtete Adsorption der Moleküle hinweist. Die obenerwähnte optische Anomalie im System Cellulose—Wasser zwischen 0 und etwa 40% Wassergehalt hängt wohl mit analogen Erscheinungen zusammen.

[1]) Bei einem Faden ($q = 5$; $v = 1{\cdot}65$) betrug die Gesamt-Do z. B. in Benzylalkohol ($n = 1{\cdot}535$) $9{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ und in Äthylenbromid ($n = 1{\cdot}533$) $11{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Anstieg der Eigen-Do, wie er in unserem Falle beobachtet wurde, zu erklären. Mehr allgemein kann das Ergebnis unserer Überlegung dahin zusammengefaßt werden, daß im Fall der geradlinigen Fadenmoleküle neben einer Orientierung ihrer Längsachsen auch eine Zunahme ihres „Ordnungsgrades" bzw. Packungsdichte in der Querrichtung mitspielen kann und sogar zu erwarten ist.

2b. Knäuelung der Makromoleküle.

Die Analyse dieses Falles ist noch viel schwieriger. Man muß sich wohl darauf beschränken zu sagen, daß auch eine Entknäuelung irgendwie gefalteter Makromoleküle zur allmählichen Entwicklung einer Eigen-Do und Stäbchen-Do führen könnte, die aber in heute noch schwer übersichtlicher Weise mit dem Grad der Streckung der Moleküle, mit ihrer Parallelrichtung und mit ihren gegenseitigen Lagen- bzw. Ordnungsverhältnissen in der Querrichtung zusammenhängen wird.

Zum Realfall unserer Cellulosefäden kann auf Grund der optischen Untersuchung wohl mit Sicherheit behauptet werden, daß ein Aufbauschema, daß bloß kristalline Stäbchen berücksichtigt, mit den Beobachtungen in Widerspruch steht.

Im isotropen Zustand hat man es hier entweder ganz oder zum größten Teil mit einem Gerüst nicht gittermäßig geordneter Fadenmoleküle zu tun. Eventuelle kristalline Bestandteile sind dann nicht scharf abgegrenzt, sondern im Sinne des Bildes der „Fransenmicellen", allmählich in amorphe Bereiche übergehend zu denken. Hierzu sei bemerkt, daß im frisch gequollenen Zustand „kristalline" Röntgeninterferenzen nicht zu erkennen waren[1]).

Beim Dehnen findet neben einer allgemeinen longitudinalen Orientierung der Fadenmoleküle mit ihren Längsachsen in die Dehnungsrichtung eine Zunahme ihrer transversalen Ordnung, eventuell unter Bildung neuer gittermäßig geordneter Bereiche, statt. Die Röntgenuntersuchung wird hier wahrscheinlich weitere, allerdings nur qualitative, Aufschlüsse gestatten.

Die Fadenmoleküle im isotropen Ausgangszustand müßte man sich dann wohl an bestimmten Stellen (Haftpunkte nach dem Nomen-

---

[1]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, loc. cit.

klaturvorschlag FREY-WYSSLINGS)[1]) miteinander verbunden denken. An einer beschränkten Anzahl Stellen in diesem Gerüste (die vielleicht ganz oder zum Teil mit den Haftpunkten zusammenfallen) herrscht gittermäßige Ordnung. Die Anzahl und Größe dieser Bereiche nimmt beim Dehnen zu, während zu gleicher Zeit eine Volumabnahme stattfindet[2]), wobei die Abstände zwischen den Ketten im Mittel geringer werden. Auch beim gewöhnlichen Entquellen findet dieser Vorgang statt. Die Ergebnisse der Tabelle 5 (Vergleich der Eigen-Do gequollener mit solcher getrockneter Fäden) lassen nämlich erkennen, daß auch beim Entquellungsvorgang eine Verbesserung der transversalen Ordnung bzw. eine Vermehrung der „kristallinen" Substanz erfolgen kann. Daß die Erhöhung der Eigen-Do hier einer Zunahme der Orientierung in der Fadenachse zugeschrieben werden kann, ist deshalb auszuschließen, weil stark gequollene und getrocknete Fäden dieselbe Quellungsanisotropie aufweisen.

Die Verbesserung der transversalen Ordnung beim Entquellen findet jedoch offenbar bloß herunter bis zu einem Quellungsgrad von etwa 2 statt, bei weiterer Entquellung jedoch nicht mehr. Es ist bemerkenswert, daß getrocknete Fäden beim Wiederaufquellen in Wasser gerade nur noch diesen selben Quellungsgrad erreichen. Käme man beim Entquellen bei $q=2$ zu einem Punkt, wo sich wegen ihrer ungünstigen Lage in den dann noch übriggebliebenen intermicellaren Lücken keine weiteren Fadenmolekülabschnitte mehr zu neuen gittermäßig geordneten Bereichen zusammenschließen, so ist es auch klar, daß bei der bekanntlich „intermicellar" verlaufenden Aufquellung des getrockneten Fadens gerade dieser Quellungsgrad wieder erreicht wird!

Die Neigung der „Faden"-Moleküle zu einer Verbesserung ihrer Ordnung in der Querrichtung leuchtet noch mehr ein, wenn man berücksichtigt, daß sie eigentlich als bändchenförmig angesehen werden sollen, und daß die wichtige Erscheinung der sogenannten „höheren Orientierung" in transversaler Richtung bei der Cellulose auch experimentell nachgewiesen worden ist[3]).

Betrachten wir den Verlauf der Do im trockenen Zustand als Funktion der Dehnung v_t, wie er in der XV. Mitteilung[4]) schon eingehend beschrieben worden ist, dann kommt darin nicht bloß die

---

[1]) Siehe das in Anm. 2, S. 295, zitierte Buch, S. 75. [2]) P. H. HERMANS und A. J. DE LEEUW, Kolloid-Z. **81** (1937) 300. [3]) Siehe z. B. A. BURGENI und O. KRATKY, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 401. O. KRATKY und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 129. W. A. SISSON, J. physic. Chem. **40** (1936) 343. [4]) Loc. cit.

Verbesserung der longitudinalen Orientierung zum Ausdruck, auf die die Orientierungsgröße f aus der Formel (5) Bezug hat. Die Erhöhung der Do infolge erhöhter transversaler Ordnung liegt darüber superponiert und es braucht daher nicht mehr zu überraschen, daß die Kurven ungefähr geradlinig ansteigen, statt, wie es Formel (5) verlangt, die Gestalt einer Sättigungskurve anzunehmen. Abb. 8 stellt diese Verhältnisse schematisch dar. Die Kurve I hat die nach (5) zu erwartende Gestalt und entspricht den Kurven I und II der Abb. 5; die obere Kurve (I + II) ist die beobachtete. Die der Zunahme der transversalen Ordnung entsprechende Kurve II verläuft somit gegen die Dehnungsachse konvex und mit raschem Anstieg.

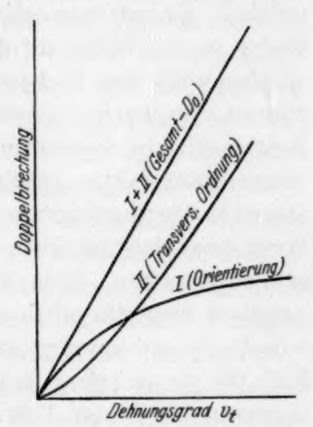


Abb. 8. Schematische Darstellung der Gesamt-Do in trockenem Zustand als Superposition der Do-Zunahme infolge longitudinaler Orientierung (I) über diejenige der transversalen Ordnung (II).

Es soll an dieser Stelle noch betont werden, daß ein Ziel der optischen Analyse auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht mit Sicherheit erreicht werden konnte. Es ist dies die Ermittlung eines Faktors, der tatsächlich die mittlere longitudinale Orientierung sämtlicher Strukturelemente anzugeben gestattet. Aus dem vorhergehenden geht hervor, daß der aus der Stäbchen-Do abgeleitete Faktor f_S noch das meiste Vertrauen in dieser Hinsicht verdient, doch mußte als Axiom für eine solche Auswertung die quantitative Gültigkeit der Wienerschen Theorie vorausgesetzt werden. Wenn nun im Verlaufe der Diskussion die Auffassung wahrscheinlich wurde, daß zu Beginn der Dehnung das Gel noch zum Großteil aus amorphen Fadenmolekülen bestehen dürfte, so bedeutet dies, daß die Wienerschen Formeln wohl nicht mit Sicherheit quantitativ angewandt werden können (siehe S. 295). Auch wird im Falle freier Kettenmoleküle die Ordnung in kleinsten Bereichen schlechter sein, als wenn man es von allem Anfang an mit starren, micellaren Stäbchen zu tun hätte. Aus dem Gesagten geht hervor, daß die f_S-Werte wohl im allgemeinen dem gesuchten Orientierungsfaktor analog verlaufen, aber wahrscheinlich tiefer liegen werden, als der mittleren Teilchenorientierung zur Längsachse entspräche. Sowohl die Abweichungen

von einer Ordnung in kleinsten Bereichen, als auch die zu erwartenden Abweichungen vor den WIENERschen Formeln setzen ja den Wert der Stäbchen-Do herab, werden aber in dem Maße schwächer zur Geltung kommen als die Verhältnisse sich im Verlauf der Dehnung der ideal micellaren Struktur nähern. Werfen wir jetzt einen Blick zurück auf Abb. 5, dann sehen wir, daß die f_S-Werte gegenüber den nach Quellungsmessungen zu erwartenden sich in der Tat in dem eben diskutierten Sinne verhalten. Zusammenfassend kann gesagt werden: Es ist unmöglich, aus der reinen Eigen-Do orientierter Fäden in der Weise auf die Orientierung zu schließen, daß man sie als Bruchteil des Endwertes bei vollständiger Parallelrichtung bestimmt; sie wächst nämlich nicht nur auf Grund der allmählichen Ausrichtung in die Fadenachse an. Richtigere Werte für den reinen Orientierungsfaktor erhält man, wenn dasselbe Verfahren an der Stäbchen-Do durchgeführt wird, doch kann man auch auf diesem Wege besonders bei kleinen Dehnungen nicht mehr als grobe Näherungen erwarten. Mehr Vertrauen verdienen unseres Erachtens die Angaben über die mittlere Orientierung, welche aus der Quellungsanisotropie entnommen werden können, die tatsächlich ein direktes Maß für die mittlere longitudinale Orientierung sämtlicher an der Quellung beteiligter Feinbauelemente darstellen dürfte. Die Quellungsmethode arbeitet zwar gröber, reagiert aber dafür wohl auch in ihren Ergebnissen weniger empfindlich auf Änderungen in den feinsten Strukturverhältnissen.

Eine weitere Nachprüfung mit Hilfe der Röntgenuntersuchung ist besonders erwünscht und bereits in Zusammenarbeit mit O. KRATKY im Gange.

8. Über die sogenannte Spannungs-Doppelbrechung und die Analogie zwischen Cellulose und Kautschuk.

Bei der Analyse der in dieser Arbeit behandelten Doppelbrechungserscheinungen haben wir von allem Anfang an vorausgesetzt, daß eine Spannungs-Do nicht berücksichtigt zu werden braucht. Obschon dies in Übereinstimmung ist mit der Auffassung anderer Autoren[1]) in ähnlichen Fällen, wollen wir versuchen, diese Annahme hier noch weiter zu begründen.

Die Spannungs-Do in ihrer ursprünglichen Bedeutung ist wohl die optische Anisotropie infolge äußerer bzw. latenter innerer Span-

[1]) Siehe XV. Mitteilung loc. cit.

nungen, die eine Verschiebung der Atome mit Bezug auf ihre Gleichgewichtslagen in einem Gitter oder einem sonstigen starren System bewirken. Sie wird z. B. bei der Deformation von Kristallen und Gläsern beobachtet und ist dann durchweg mit großen inneren Kräften verknüpft.

Im Falle eines gequollenen Gels sind langdauernde innere Verzerrungen dieser Art durchaus unwahrscheinlich. Es soll damit nicht behauptet werden, daß keine latenten und elastischen Spannungen auftreten können. Erscheinungen, die auf das Vorkommen der ersteren hinweisen, sind sogar beobachtet[1]). Diese Erscheinungen müssen aber nach unseren heutigen Ansichten über den Feinbau wohl immer in Verbindung mit Form- bzw. Lagenveränderungen von Fadenmolekülen gebracht werden[2]). Diese werden dann aber auch immer zu gleicher Zeit aufs engste mit Veränderungen in der Form- bzw. Eigen-Do verknüpft sein. Daher kann bei Objekten der hier betrachteten Art (wie wir es schon in der II. Mitteilung, S. 318, bemerkt haben), eine Grenze zwischen Spannungs-Do einerseits und Form- bzw. Eigen-Do andererseits nicht gezogen werden. Eine starke Stütze dafür ist die von KRATKY und PLATZEK[3]) nachgewiesene Tatsache, daß die Unterschiede in der Do an elastisch und plastisch gedehnten Fäden völlig auf die entsprechenden Differenzen in ihren Dehnungsgraden zurückgeführt werden können, sowie der in unserer II. Mitteilung geführte Nachweis, daß dasselbe für die sehr erheblichen Do-Unterschiede vor und nach einer Aufquellungsretraktion (spontane Rückfederung gedehnter Fäden beim Aufquellen) gilt.

Ebensowenig wie es einen Sinn hat, die beim Dehnen eines hochelastischen Kautschukstreifens in Erscheinung tretende Do als Spannungs-Do zu bezeichnen, ist es zweckmäßig, bei der Deformation eines gequollenen Cellulosefadens mit einer Spannungs-Do als besonderer Komponente der Gesamt-Do zu rechnen. Ob dasselbe auch für trocken deformierte Cellulose zutrifft, läßt sich allerdings jetzt noch nicht entscheiden. Hier ist in dieser Beziehung vielleicht noch einige Vorsicht am Platze.

---

[1]) P. H. HERMANS und A. J. DE LEEUW, Kolloid-Z. 81 (1937) 300. [2]) Siehe die in der II. Mitteilung vorgeschlagene Deutung der elastischen Eigenschaften der Cellulosefäden in Analogie mit der Elastizität des Kautschuks, Kolloid-Z. 81 (1937) 312. [3]) O. KRATKY und P. PLATZEK, Kolloid-Z. 84 (1938) 268; 88 (1939) 98.

Wir schließen diesen Abschnitt mit dem Hinweis darauf, daß je mehr wir über den Deformationsmechanismus der Cellulose zu wissen beginnen, um so auffallender die Analogie mit dem Verhalten des Kautschuks wird. Es ist dies besonders der Fall, nachdem wir erkannt haben, daß der charakteristische Dehnungsgrad v_t als Maß der Dehnung betrachtet werden muß. Sowohl die Kraft-Dehnungsdiagramme, als auch die Größenordnung der Dehnbarkeit und die optischen Erscheinungen weisen dann eine auffallende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Eigenschaften beim Kautschuk auf. Die weitgehende Ähnlichkeit der Kraft-Dehnungsdiagramme beider Substanzen geht ohne weiteres aus unseren früheren Arbeiten hervor[1]). Was die Größenordnung der Dehnbarkeit anbelangt, haben wir schon Dehnungsbeträge v_t bis zu 700% festgestellt. Die Analogie im optischen Verhalten geht aus dieser Arbeit in Vergleich zu den oben schon zitierten Untersuchungen von THIESSEN und WITTSTADT an gedehntem Kautschuk hervor.

Der noch verbleibende große äußerliche Unterschied mit Bezug auf die Umkehrbarkeit der Dehnung („Elastizität“) wäre zwanglos zu deuten durch die erheblich größeren intermolekularen Kohäsionskräfte bei der Cellulose, wodurch einmal gebildete gittermäßige bzw. sonstige transversale Bindungen zwischen den Ketten nicht wieder gelöst werden. Gleiches Verhalten zeigt auch der Kautschuk bei niedriger Temperatur[2]). Bei gewöhnlicher Temperatur befindet man sich eben unterhalb des „Schmelzpunktes“ der Cellulosekristallite.

Wir hoffen auf dieses interessante Thema demnächst ausführlicher zurückzukommen.

9. Ergänzende Beobachtungen zur Inkonstanz und Undefiniertheit einer „Eigendoppelbrechung“ regenerierter Hydratcellulose.

Im vorangehenden ist gezeigt worden, daß die Eigen-Do bei unseren Objekten keine Materialkonstante darstellen kann. Ihr Wert kann auch in anderer Weise als durch Dehnung durch äußere Eingriffe leicht beeinflußt werden, wie hier an Hand einiger einfacher Versuche gezeigt werden soll.

a) Ein isotroper Xanthogenatfaden aus 4%iger Viscose wurde auf $v = 2{\cdot}72$ gedehnt, dann spannungsfrei in Cellulose übergeführt und bei Zimmertemperatur

---

[1]) V. Mitteilung, Kolloid-Z. **86** (1939) 107; XII—XIV. Mitteilung loc. cit.

[2]) M. POLANYI und A. SCHROB, Mitt. dtsch. Mat.-Prüf.-Anst. **42** (1924) 22.

an der Luft bei 65% relat. F. getrocknet. Seine Do war dann 0·042. Wurde dieser Faden dann im Trockenschrank bei 115° getrocknet und darauf in Gleichgewicht mit der Zimmerluft gemessen, dann war seine Do gestiegen, und zwar um so mehr, je länger der Faden im Trockenschrank belassen worden war (siehe Tabelle 8). Längeres Aufbewahren eines in Zimmerluft getrockneten Fadens über Phosphorpentoxyd (60 h) hatte bloß eine kleine Erhöhung der Do um 5% zur Folge.

Tabelle 8. Doppelbrechung eines anisotropen Fadens nach verschiedener Art des Trocknens. (Natriumlicht $\lambda = 0·590\ \mu$); d=Dicke in μ.

Trockenweise	Gangunterschied in λ	d in μ	$G/d = (n_a - n_0)$
In Zimmerluft	$13\,^1/_2$	189	0·042
$^1/_2$ Std. bei 115°	$14\,^3/_8$	189	0·045
1 Std. bei 115°	$14\,^3/_4$	185	0·047
3 Std. bei 115°	$14\,^1/_2$	170	0·050
3 Std. bei 115°	$14\,^7/_8$	172	0·051

b) Ein wiedergequollener isotroper Cellulosefaden aus 4%iger Viscose wurde bis $v = 3$ gedehnt und an der Luft getrocknet. $G/d = 0·0305$. Wurde der gleiche Faden bei $v = 3$ in eingespanntem Zustand 1 Stunde in Wasser gekocht und darauf in der Luft getrocknet, betrug $G/d = 0·0332$.

c) Ein vorgedehnter und an der Luft getrockneter Cellulosefaden mit einer Do von 0·0420 wurde über Wasser in Glycerin gequollen und darauf in Glycerin von 180° auf 270° (während 1 h) erhitzt. Nach dem Auswaschen wurde 2 h bei 110° getrocknet. Die Do war gestiegen auf 0·0555 (der Durchmesser des Fadens war um 5% kleiner geworden). Eine rohe Bestimmung der Brechungsindices nach dem Immersionsverfahren ergab, daß n_a etwas unterhalb des Brechungsindex von Bromoform (1·596) und viel höher als der von *o*-Toluidin (1·570) liegt; für n_0 wurde gefunden:

$$\text{Chlorbenzol } (1·522) < n_0 < \text{Äthylenbromid } (1·534).$$

In der Literatur finden sich folgende gute Werte für die Do natürlicher Cellulose und Hydratcellulose:

	n_a	n_0	$n_a - n_0$
Ramiefasern[1])	1·596	1·531	0·065
Valonia (Fibrillen)[2])	1·598	1·533	0·065
Mercerisierter Ramie[3])	1·577	1·515	0·062

Es ist daher zu schließen, daß eine zumindest teilweise Umwandlung von Hydratcellulose in native Cellulose stattgefunden hatte[4]). Die Do bleibt jedoch noch von der der nativen Cellulose weit entfernt.

---

[1]) A. Frey-Wyssling, Helv. chim. Acta **18** (1935) 1428. [2]) G. van Iterson jr., Chem. Weekbl. **30** (1933) 1. [3]) K. Atsuki und S. Okajima, J. Soc. chem. Ind. Japan Suppl. B. **40** (1937) 360. [4]) Vgl. K. H. Meyer, L. Misch und N. P. Badenhuizen, Helv. chim. Acta **22** (1938) 59. T. Kubo, Kolloid-Z. **88** (1939) 62.

Diese wenigen Versuche tragen weiter zu der Erkenntnis bei, daß die Do regenerierter Cellulosefäden zwar von der „Gesamtordnung“ ihres micellaren bzw. makromolekularen Gerüstes bestimmt sein mag, diese aber in komplizierter Weise mit der Vorbehandlung und nicht in eindeutiger Weise mit dem Grad der longitudinalen Orientierung zusammenhängt. Zur quantitativen Beurteilung der letzteren ist daher die Messung der optischen Anisotropie eine wenig geeignete Methode.

10. Die kritische Lage der bisherigen Theorien über Feinbau und Deformationsmechanismus der regenerierten Cellulose.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sowie die der vorangegangenen VIII. und XII. bis XV. Mitteilung und die direkt damit verknüpften theoretischen Folgerungen müssen wir als Bausteine und Richtlinien für eine neu zu bildende umfassendere Theorie über die Feinstruktur und den Deformationsmechanismus unserer Objekte betrachten.

Vor allem läßt sich die Größe v_t, die wir nach allen vorhergegangenen Versuchen nicht nur als zufälliges Orientierungsmaß, sondern als einen tatsächlichen Dehnungsgrad ansehen müssen, mit dem bisherigen Bild eines von allem Anfang an vorgebildeten Micellarsystems trotz der Annahme dehnbarer amorpher Bereiche nicht in Einklang bringen. Bei Verfolgung des charakteristischen Dehnungsgrades lassen sich 7- bis 8fache Dehnungen feststellen, während die Theorie eines micellaren Netzes nur solche von 100% erlaubt! Bedenkt man nach den Ergebnissen dieser Arbeit, daß im gequollenen isotropen Ausgangszustand freie Kettenmoleküle eine weitaus wesentlichere Rolle zu spielen scheinen, als bisher nach der Hervorhebung der kristallinen Micellen für native Fasern durch Mark und Meyer angenommen wurde, so wird es noch in zweiter Hinsicht deutlich, daß ein Deformationsmodell, das von Beginn der Dehnung an mit starren Stäbchen arbeitet, prinzipiell die Erscheinungen nicht richtig wiedergeben kann.

In welcher Art die neuen Tatsachen zu einem besser entsprechenden Bild zusammengefügt werden sollen und wie dieses Gebäude schließlich aussehen wird, läßt sich im Augenblick noch nicht ganz übersehen. Vermutlich wird es zweckmäßig sein, die Cellulose ihrer Sonderstellung als unter allen Umständen wesentlich micellar gebauter Substanz zu berauben und sie in mancher Hinsicht nicht mit

anderen Augen zu betrachten, als die übrigen linearen Hochpolymeren. Gewiß muß man dem micellaren Bau regenerierter Cellulose in orientiertem Zustand entsprechend Rechnung tragen, aber diese Erscheinung wohl nicht grundsätzlich anders behandeln als etwa die Kristallisation eines gedehnten Kautschukstreifens. (In Naturfasern können, durch biologische Funktionen bedingt, natürlich ganz besondere Umstände vorliegen.)

Wir danken Herrn Professor Dr. H. R. Kruyt, Utrecht, für die ständige Förderung dieser Arbeit und dem Hoogewerff-Fonds für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Ginneken-Breda (Holland), Oktober 1939.

Ebullioskopische Untersuchungen an Lösungen von Aziden und Cyaniden in Fluorwasserstoff.

Von

Willi Klatt.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 8. 3. 39.)

Es wird über das Verhalten von Aziden und Cyaniden gegenüber wasserfreiem Fluorwasserstoff näher berichtet. Die Auflösung der löslichen Salze führt zu in Lösung stabilen Anlagerungsprodukten mit dem Lösungsmittel. Der Dissoziationsgrad dieser Lösungskomplexe ist, verglichen mit den in Fluorwasserstoff stark dissoziierten Salzen Kaliumbifluorid und Silberfluorid beachtlich.

An experimentellen Ergebnissen werden neben qualitativen Untersuchungen die Messungen der Siedepunktserhöhungen von Kaliumbifluorid, Silberfluorid, Silberazid, Quecksilberazid und Quecksilbercyanid wiedergegeben.

In der Regel werden Cyanide und Azide beim Einbringen in wasserfreien Fluorwasserstoff zersetzt. Der Umsatz zum Fluorid erfolgt praktisch sofort unter heftiger Gasentwicklung, da die Stickstoffwasserstoffsäure sowie die Cyanwasserstoffsäure praktisch nicht in Fluorwasserstoff löslich sind. Andererseits existieren wiederum einige Azide und Cyanide, die recht gut in wasserfreiem Fluorwasserstoff löslich sind, deren Löslichkeit z. B. durch Kohlenwasserstoffzusätze noch erhöht werden kann. Es ist anzunehmen, daß die Auflösung der Salze durch Anlagerung von Fluorwasserstoffmolekülen erfolgt, und daß weiter eine Dissoziation des in Fluorwasserstofflösung stabilen Komplexes vor sich geht, wobei das Fluorion als alleiniges Anion erscheint. Als Beispiel sei an die Lösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff erinnert: $KF + HF \rightarrow KHF_2 \rightleftarrows (KHF)^+ + F^-$.

Kaliumbifluorid und auch Silberfluorid erteilen dem Fluorwasserstoff eine hohe Leitfähigkeit, so daß sie als weitestgehend dissoziiert anzusehen sind und hier zum besseren Vergleich in den nachstehenden Tabellen angegeben werden[1]).

[1]) Methode und Siedepunktsapparatur siehe W. Klatt, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 307.

Tabelle 1. Kaliumbifluorid in Fluorwasserstoff.

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g } HF}$	Gefundene Siedepunkts-Erh. in °C	Mol.-Erh. in °C	Scheinbare Molekelzahl
0·042	0·282	3·92	2·1
0·208	0·785	3·78	2·0
0·402	1·474	3·67	2·0
0·694	2·494	3·58	1·9
1·065	3·741	3·51	1·9

Tabelle 1a.
Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff ermittelt aus Tabelle 1.

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g } HF}$	Gefundene Siedepunkts-Erh. in °C	Mol.-Erh. in °C	Scheinbare Molekelzahl
0·00..	—	4·04	2·1
0·10	—	3·90	2·1
0·20	—	3·76	2·0

Tabelle 2. Silberfluorid in Fluorwasserstoff.

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g } HF}$	Gefundene Siedepunkts-Erh. in °C	Mol.-Erh. in °C	Scheinbare Molekelzahl
0·040	0·157	3·93	2·1
0·115	0·439	3·82	2·0
0·276	0·988	3·58	1·9
0·502	1·687	3·36	1·8
0·680	2·176	3·20	1·7
0·922	2·840	3·08	1·6
1·110	3·330	3·00	1·6
1·350	3·983	2·95	1·5

Azide.

Die Stickstoffwasserstoffsäure selbst ist in Fluorwasserstoff unter gewöhnlichen äußeren Bedingungen (Temperatur und Druck) nur minimal löslich. Beim Einleiten von Stickstoffwasserstoffsäure in Fluorwasserstoff wurden geringe Siedepunktserhöhungen gemessen, die aber nicht als reell angesehen werden, sondern den Verunreinigungen (z. B. Feuchtigkeitsspuren) zugeschrieben werden, was bei der Schwierigkeit der Versuchsmaterie erklärlich ist.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde aus Natriumazid und verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Die durch vorsichtige Destillation bei 40° bis 42° C erhaltene leicht bewegliche farblose Flüssigkeit wurde in einem Kölbchen über Calciumchlorid aufgefangen. Das Kölbchen wurde unmittelbar darauf an dem Balken einer Waage befestigt. Durch Befächeln des Kölbchens mit einem warmen Luftstrom konnte langsam eine bestimmte Menge Stickstoffwasserstoffsäure in den Kühler des Siedepunktsapparates geleitet werden. Der Fluorwasserstoff war während dieser Aktion tief gekühlt. Nach dem zweiten Einleiten trat eine heftige Explosion auf, so daß eine etwa 25 cm große Öffnung in die Apparatur gerissen wurde. Die Ursache mag in der kupfernen Apparatur zu suchen sein. Von einer Wiederholung des Versuches wurde abgesehen. Die beiden erhaltenen Werte sind:

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g } HF}$	Mol.-Erh. in °C
0·07	2·95
0·16	2·09

Wie bereits erwähnt, liegt die Überlagerung eines Wassereinflusses bei der Messung nahe. Die Werte, die Wasser allein hervorrufen würde, sind:

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000 \text{ g } HF}$	Mol.-Erh. in °C
0·06	3·80
0·15	3·12
0·52	2·60
0·89	2·38

Ein Vergleich beider Kurven spricht jedoch zumindest dafür, daß die Stickstoffwasserstoffsäure in dem Bereich ihrer minimalen Löslichkeit in Fluorwasserstoff definierte Siedepunktserhöhungen ergeben wird.

Kalium- bzw. Natriumazid reagieren bei der Lösung in Fluorwasserstoff sofort mit dem Lösungsmittel, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure entweicht. Beim Eindampfen der Lösungen erhält man die sauren Fluoride. Die Reaktion des Azides bleibt aus und zeigt damit die Vollständigkeit des Umsatzes an.

Frisch gefälltes Silberazid, das bei 120° C getrocknet wurde und auch vom Licht unzersetzt war, löste sich spielend in Fluorwasserstoff. Ist die Verbindung jedoch vom Licht stark zersetzt, so löst sie sich schwerer in dem soeben genannten Lösungsmittel.

Wird nun diese Lösung von Silberazid in Fluorwasserstoff vorsichtig zur Trockene eingedampft, so resultiert in praktisch quantitativer Weise das unzersetzte Silberazid, was leicht an dem positiven Ausfall der Detonationsprobe und dem negativen Ausfall der Ätz-

probe nachweisbar ist. Es ergibt sich zunächst folgende Formulierung:

$$AgN_3 + HF \rightarrow (AgN_3H)F \rightleftarrows (AgN_3H)^+ + F^-.$$

Silberazid zeigt in Fluorwasserstoff beträchtliche scheinbare Molekelzahlen an; was zu dem Schluß führt, daß die aufgeführte Reaktionsgleichung noch nicht hinreichend ist. Eine weiter hinzutretende Dissoziationsfolge wäre folgendermaßen zu erfassen:

$$(AgN_3H)^+ + 3\,HF \rightleftarrows (AgFH)F + (HN_3H)F$$
$$\rightleftarrows (AgFH)^+ + (HN_3H)^+ + 2\,F^-.$$

Tabelle 3. Silberazid in Fluorwasserstoff[1]).

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000\text{ g } HF}$	Gefundene Siedepunkts-Erh. in °C	Mol.-Erh. in °C	Scheinbare Molekelzahl
0·060	0·427	7·12	3·7
0·120	0·811	6·76	3·6
0·252	1·492	5·92	3·1
0·390	2·071	5·31	2·8
0·502	2·480	4·94	2·6
0·645	2·954	4·58	2·4
0·800	3·464	4·33	2·3
0·976	4·060	4·16	2·2
1·200	4·860	4·05	2·1
1·388	5·580	4·02	2·1

Magnesiumazid wurde nicht weiter untersucht, da es nicht genügend rein vorlag. Anscheinend zersetzt es sich. (Magnesiumnitrid und auch Borstickstoff sind in Fluorwasserstoff unlöslich.) Calcium- und Bariumazid setzen sich sofort zu den im Fluorwasserstoff schwer löslichen Fluoriden unter Entweichen der Stickstoffwasserstoffsäure um. Durch Aufdestillieren von Stickstoffwasserstoffsäure auf Thallocarbonat wurde Thalloazid hergestellt. Das gewonnene gelbliche Produkt löste sich in Fluorwasserstoff, schien aber noch Spuren von Carbonat zu enthalten. Einige orientierende Messungen ergaben Werte, die zwischen den Kurven von Silberfluorid und Silberazid lagen, aber sehr streuten.

Quecksilberazid (HgN_6) war wiederum ausgezeichnet in Fluorwasserstoff löslich. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde

[1]) Siedepunktserhöhungen von AgN_3 und HgN_6 habe ich unter experimenteller Beteiligung von Herrn F. Loth bereits einige Jahre früher in der phys.-chem. Abt. des Chemischen Instituts Greifswald gemessen. Die Wiederholung der Messungen ergab von einigen Streuungen abgesehen praktisch gleiche Resultate. Die seinerzeit gewonnenen Erfahrungen sind bei der Neubearbeitung herangezogen worden.

es unverändert wiedergewonnen. Die Detonationsprobe war auch hier positiv und die Ätzprobe negativ ausgefallen. Aus den gefundenen Siedepunktserhöhungen berechnet sich ein hoher Dissoziationsgrad, bzw. eine große scheinbare Molekelzahl.

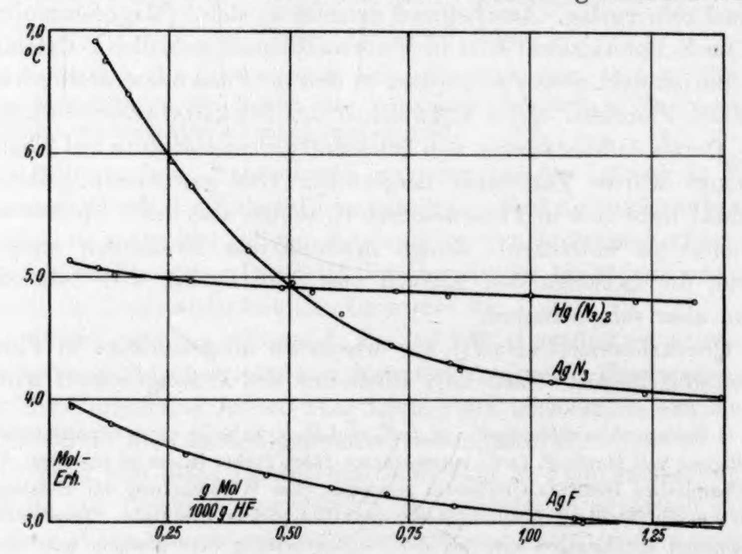
Tabelle 4. Quecksilberazid in Fluorwasserstoff.

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000\text{ g } HF}$	Gefundene Siedepunkts-Erh. in °C	Mol.-Erh. in °C	Scheinbare Molekelzahl
0·055	0·281	5·10	2·7
0·160	0·803	5·02	2·6
0·325	1·606	4·94	2·6
0·580	2·819	4·86	2·6
0·821	3·974	4·84	2·6
1·192	5·769	4·84	2·6

Der Lösungs- und Dissoziationsvorgang des Quecksilberazides kann zusammengefaßt werden in:

$$HgN_6 + 2\,HF \rightarrow (HgN_6H_2)F_2 \rightleftarrows (HgN_6H_2)F^+ + F^-$$
$$\rightleftarrows (HgN_6H_2)^{2+} + 2\,F^-.$$

Eine weitere Dissoziation des Komplexes ähnlich wie bei dem Silberazid findet in nennenswertem Betrage hier nicht statt. Demzufolge kann sich auch kein Quecksilberfluorid bilden, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit in Fluorwasserstoff aus der Lösung ausfallen würde.



Weitere Versuche wurden noch an Bleiazid ausgeführt. Beim Einbringen in das Lösungsmittel trat eine stürmische Gasentwicklung ein. Der aus der Lösung ausgefallene Körper ergab nicht die Detonationsprobe, wohl aber die Ätzprobe und erwies sich als das in Fluorwasserstoff schwer lösliche Bleifluorid:

$$PbN_6 + 2\,HF \rightarrow (PbN_6H_2)F_2 \rightarrow PbF_2\downarrow + 2\,HN_3\uparrow.$$

Bei dem Bleifluorid ist also dieser lockere Lösungskomplex noch weiter gespalten. Es kann sich Bleifluorid bilden. Da die Löslichkeitsgrenze des sehr schwer in Fluorwasserstoff löslichen Bleifluorides bald erreicht ist, fällt dieses aus. Das Gleichgewicht wird gestört, und es kann die Reaktion der Fluoridbildung praktisch zu Ende ablaufen, was also den vollständigen Umsatz von Bleiazid zum Bleifluorid bedeutet.

Cyanide.

Die Alkalicyanide, wie Natrium- und Kaliumcyanid, setzen sich beim Lösen in Fluorwasserstoff unter Entweichen von Cyanwasserstoff um. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels resultieren die sauren Fluoride. Silbercyanid wurde nicht weiter untersucht; es scheint sich aber etwas zu lösen. Quecksilbercyanid löst sich dagegen ausgezeichnet in Fluorwasserstoff. Das aus der Lösung wiedergewonnene Produkt ergibt die qualitativen Reaktionen des Salzes. Die Ätzprobe verlief negativ. Die nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Siedepunktserhöhungen des Salzes wieder. Die Dissoziation ist hier auch durch Anlagerung von Fluorwasserstoff an Quecksilbercyanid und Zerfall in ein komplexes Kation sowie in Fluorionen denkbar. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß auch in wässerigen Lösungen sich das Quecksilbercyanid durch ein gutes Anlagerungsvermögen vielen anorganischen Verbindungen gegenüber, wie z. B. Silbernitrat, Kaliumhydroxyd u. a., auszeichnet.

Tabelle 5. Quecksilbercyanid in Fluorwasserstoff.

Konzentration in $\frac{\text{g-Mol}}{1000\text{ g } HF}$	Gefundene Siedepunkts-Erh. in °C	Mol.-Erh. in °C	Scheinbare Molekelzahl
0·070	0·207	2·95	1·6
0·190	0·530	2·79	1·4
0·375	0·986	2·63	1·4
0·580	1·450	2·50	1·3
0·942	2·223	2·36	1·2
1·244	2·836	2·28	1·2

Tabelle 6. Vergleich zwischen Fluoriden, Chloriden, Cyaniden und Aziden gegenüber wasserfreiem Fluorwasserstoff.

	Fluorid	Chlorid	Cyanid	Azid
Li	gut löslich	zersetzt	—	—
Na	„	„	zersetzt	zersetzt
K	„	„	„	„
Rb	„	„	„	„
Cu II	nicht löslich	unlöslich	—	—
Ag	gut löslich	„	wenig löslich	gut löslich
Au III	—	„	—	—
Mg	schwer löslich	zersetzt	—	zersetzt
Ca	„	„	zersetzt	„
Sr	„	„	—	—
Ba	„	„	zersetzt	zersetzt
Zn	nicht löslich	nicht löslich	—	löslich (?)
Cd	„	„	—	—
Hg II	„	„	gut löslich	gut löslich
Al	„	zersetzt	—	zersetzt
La	„	„	—	—
Ce	„	„	—	—
Tl I	gut löslich	—	—	löslich
C	nicht löslich	nicht löslich	—	—
Si	„	„	—	—
Sn II	„	„	—	—
Pb II	„	—	—	zersetzt
Sb V	—	zersetzt	—	—
Cr III	nicht löslich	—	—	—.

[Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden bereits im Jahre 1937 im ehemaligen Deweka-Laboratorium durchgeführt.]

Berlin O., Markgrafendamm 25a.

Über den Geltungsbereich der ARRHENIUSschen Beziehung bei Reaktionen in Lösungen.

Von

Walter Hückel, Irmgard Schneider und **Willy Doll.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.)

(Eingegangen am 26. 9. 39.)

Es wird gezeigt, daß bei der Verseifung des sauren Cyclohexylphthalats mit Kalilauge und des cis-*o*-Methylcyclohexylphthalats mit Natronlauge die ARRHENIUSsche Beziehung bei Temperaturen unterhalb 60° nicht streng erfüllt ist, weswegen die im Temperaturbereich von 40° bis 60° berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten zu hoch ausfallen. Oberhalb 60° ist die Beziehung gut erfüllt, ebenso bei der Verseifung des Cyclohexylphthalats und trans-*o*-Methylcyclohexylphthalats mit Natronlauge im ganzen Temperaturbereich von 40° bis 90°. Als mögliche Ursache wird das Vorhandensein von kolloid gelösten Anteilen angesehen.

Die Grenzen, innerhalb derer die ARRHENIUSsche Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$ in Lösungen gilt, dürfen noch nicht als mit Sicherheit erkannt gelten. Sicher ist, daß sie in vielen Fällen als gut brauchbare Annäherungsformel benutzt werden darf. In einer Arbeit, die die Verseifungsgeschwindigkeit zahlreicher Ester zum Gegenstand hatte, hatte sich für die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen ein und derselbe geringe Gang der Größen q und α mit der Temperatur ergeben; deshalb durfte die verhältnismäßig geringe Abweichung von der Formel als wirklich vorhanden angesehen werden[1]). Umfassendere Meßreihen über einen größeren Temperaturbereich waren damals noch nicht durchgeführt worden; auch reichte das vorhandene Material nicht aus, um überall den Einfluß der Meßfehler mit genügender Genauigkeit abzuschätzen. Deshalb mußte vor allem die Frage offen bleiben, ob die ARRHENIUSsche Gleichung überall als brauchbare Annäherungsformel gelten

---

[1]) W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. **533** (1937) 139.

kann, oder ob es einzelne Fälle gibt, in denen sie eigentlich nicht mehr brauchbar ist. Daß dem so sein kann, ließ sich bereits aus den Messungsergebnissen am cis-*o*-Methylcyclohexylphthalat herleiten. Der Fall des cis-*o*-Methylcyclohexylphthalats hatte außerdem noch eine gewisse theoretische Bedeutung, weil hier eine außergewöhnlich hohe Aktivierungsenergie q und eine hohe Aktionskonstante α zusammentrafen. Ich hatte dies früher[1]) dadurch zu erklären versucht, daß hier die Aktionskonstante temperaturabhängig sei, die ARRHENIUSsche Formel also nicht mehr streng gälte und bei ihrer Benutzung zur Berechnung von q und α das Zusammentreffen von großem q mit großem α ein aus dem Rechenverfahren folgendes Ergebnis sei und keine physikalisch begründete Ursache habe. Dieser Vorstellung hat W. BRENSCHEDE widersprochen[2]). Deshalb war es wünschenswert, durch neue Messungen im Temperaturbereich von 50° bis 98° die Genauigkeit der früher erhaltenen Zahlen zu erhöhen und neben die beim cis-*o*-Methylcyclohexylphthalat erhaltenen Zahlen die Werte zu stellen, die sich für eine normale Vergleichssubstanz — als solche wurde das Cyclohexylphthalat gewählt — im gleichen Temperaturbereich ergeben. Ferner ist es erforderlich, ausführlicher als früher den Einfluß der Meßfehler in k auf die aus $k=f(T)$ berechneten Werte für die Aktivierungsenergie zu erörtern.

Der Einfluß der bei der Messung von k gemachten Fehler auf die berechnete Aktivierungsenergie ist einmal von der Größe des Verhältnisses $k_{T_1}:k_{T_2}$ und ferner von der Differenz der beiden Temperaturen T_1 und T_2 abhängig, bei denen man mißt. Das Verhältnis $k_{T_1}:k_{T_2}$ steht nun in der zur Berechnung von q dienenden Gleichung:

$$q = \frac{R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$$

unter dem Logarithmus; infolgedessen vergrößern sich die bei der Messung von q gemachten prozentualen Fehler erheblich bei der Berechnung von q, und zwar verhältnismäßig um so mehr, je kleiner die Differenz $T_1 - T_2$ ist.

Bei den früher untersuchten Estern hat der Quotient $k_{T_1}:k_{T_2}$ ungefähr den Wert 2 für ein $T_1 - T_2 = 10°$, ungefähr 4 für $T_1 - T_2 = 20°$.

Berechnet man q aus k-Werten, die bei 10° auseinanderliegenden Temperaturen gemessen sind, so ergibt sich:

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 113. [2]) W. BRENSCHEDE, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 467.

Bei einer Meßgenauigkeit von 2 % ein maximaler Fehler von rund 6 %.

Bei einer Meßgenauigkeit von 1 % ein maximaler Fehler von rund 2·5 %.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man zwei um 20° auseinanderliegende k-Werte kombiniert; dann wird bei einer Meßgenauigkeit von 2 % der q-Wert nur um rund 2·5 % im Maximum unsicher.

Bei den Messungen an den Phthalaten alicyclischer Alkohole ergeben sich q-Werte von etwa 15 kcal. Bei einer um 2 % liegenden Meßgenauigkeit von k sind also die für q erhaltenen Werte höchstens bis zu etwa 1 kcal unsicher, wenn sie aus einem für 10° ermittelten Temperaturkoeffizienten errechnet sind, und um höchstens etwa 0·4 kcal, wenn k bei um 20° auseinanderliegenden Temperaturen gemessen wurde. Bei 1 % Meßgenauigkeit erniedrigt sich die erste Zahl auf 0·4 kcal.

Betrachtet man die früher erhaltenen Mittelwerte aus den einzelnen Meßreihen[1]), so sieht es aus, als ob bei den meisten Verbindungen eine Meßgenauigkeit von 1 % erreicht ist; allerdings sind fast durchweg nur zwei Meßreihen vorhanden. Eine neuerliche Untersuchung des Cyclohexylphthalats durch Herrn Dr. Willy Doll hat jedoch ergeben, daß bei Aufstellung einer größeren Anzahl von Meßreihen die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Reihen weniger gut wird, so daß die Mittelwerte bis zu 2 % voneinander abweichen, obwohl die k-Werte einer Meßreihe in sich eine gute Konstanz ergeben. Es ist also eine Meßgenauigkeit von 1 % nur dann sicher zu erreichen, wenn man über eine größere Zahl von Meßreihen mittelt. Der Mühe, die dafür erforderlichen Messungen durchzuführen, hat sich Fräulein Irmgard Schneider unterzogen. Obwohl hier und da der Zahlenwert einer einzelnen Meßreihe herausfällt, darf man dem von ihr beigebrachten Zahlenmaterial fast durchweg wohl eine 1 % übersteigende Meßgenauigkeit zuschreiben; man darf es deshalb auch zur Berechnung der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstanten für ein Temperaturintervall von 10° unbedenklich benutzen.

Die Messungen am Cyclohexylphthalat wurden mit Natron- wie mit Kalilauge durchgeführt. Bei 70° und 80° sind die Konstanten

[1]) a. a. O., S. 160.

der Reaktionsgeschwindigkeit für beide Laugen identisch; bei tieferen Temperaturen machen sich kleine, aber doch recht deutliche Unterschiede bemerkbar. Berechnet man die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten, so ergibt sich bei der Verseifung mit Natronlauge eine befriedigende Konstanz der Werte für das ganze Temperaturgebiet zwischen 40° und 80°; bei der Verseifung mit Kalilauge ist die Konstanz zwischen 60° und 90° auch ausgezeichnet, von 60° abwärts ist aber zweifellos ein Anstieg der Aktivierungsenergie und gleichzeitig der Aktionskonstanten festzustellen. Die Arrheniussche Beziehung gilt also für die Verseifung mit Kalilauge bei Temperaturen unter 60° nicht mehr genau. Über die Ursache kann man nur Vermutungen äußern. Es ist bemerkenswert, daß die Abweichungen von der Arrheniusschen Beziehung in dem Temperaturgebiet festgestellt werden, in dem die k-Werte für Natron- und Kalilauge auseinandergehen[1]). Deshalb liegt es nahe anzunehmen, daß der teilweise kolloide Zustand des Cyclohexylphthalatalkalisalzes, der beim Natrium- und Kaliumsalz verschieden stark entwickelt sein kann, für die Abweichungen verantwortlich zu machen ist. Mit dieser Annahme würde auch in Übereinstimmung stehen, daß diese Abweichungen bei tieferen Temperaturen auftreten, weil der kolloide Anteil mit sinkender Temperatur zunimmt. Daß tatsächlich etwas Alkalisalz des Cyclohexylphthalats in der Lösung als Kolloid zugegen ist, dafür spricht ein geringfügiges Schäumen der Lösung beim Schütteln. Möglicherweise ist die Anwesenheit kolloider Anteile in der Lösung auch für das Herausfallen einzelner Meßreihen verantwortlich zu machen, was sonst unerklärlich ist, da es auch dann vorkommt, wenn zwei gleiche Ansätze nebeneinander im Thermostaten verseift werden.

Durch die Feststellung, daß bei der Verseifung des Cyclohexylphthalats mit Kalilauge die Arrheniussche Beziehung bei tiefen Temperaturen nicht gilt, erscheinen auch die am cis-*o*-Methylcyclohexylphthalat gemachten Beobachtungen in einem neuen Lichte. Daß hier die abnormen Werte für die Aktivierungsenergie und Aktionskonstante bei der Verseifung mit Natronlauge gefunden worden sind — mit Kalilauge wurden hier keine Messungen durchgeführt — erscheint nicht wesentlich. Denn es ist sehr gut möglich,

[1]) Unterschiede der k-Werte für Natron- und Kalilauge sind auch schon früher bei anderen Phthalaten festgestellt worden (Liebigs Ann. Chem. **533** (1937) 143).

daß bei verschiedenen Verbindungen der Temperaturbereich, in dem die Abweichungen von der ARRHENIUSschen Beziehung merklich werden, verschieden liegt; wenn man den kolloiden Anteil dafür verantwortlich macht, würde das bedeuten, daß bei verschiedenen Verbindungen der kolloide Anteil in verschiedenen Temperaturbereichen einen merklichen Einfluß erlangt.

Die abnormen Werte für das cis-*o*-Methylcyclohexylphthalat ergeben sich für den Temperaturbereich 50° bis 60°; daß hierbei nicht etwa ein durch die Wahl eines zu kleinen Temperaturintervalles bedingter Fehler vorliegt, ergibt sich daraus, daß sich auch für den Temperaturbereich 50° bis 70° zu hohe Werte für Aktivierungsenergie und Aktionskonstante ergeben. Im Temperaturbereich 60° bis 90° ist die ARRHENIUSsche Beziehung innerhalb der Fehlergrenze erfüllt. Das letztere gilt beim trans-*o*-Methylcyclohexylphthalat für das ganze Temperaturintervall von 50° bis 90°. In dem Bereich höherer Temperaturen, wo für beide Isomeren die ARRHENIUSsche Beziehung gilt, ist die Aktivierungsenergie für die cis-Verbindung fast 1 kcal größer als für die trans-Verbindung und die Aktionskonstante für cis fast doppelt so groß wie für trans. Die Aktivierungsenergie für trans-Methylcyclohexylphthalat ist ihrerseits wieder ungefähr 1 kcal höher als für Cyclohexylphthalat, die Aktionskonstante ungefähr $1^1/_2$mal so groß.

Der höheren Aktivierungsenergie entspricht also in beiden Fällen eine etwas größere Aktionskonstante. Ob hier bei den verhältnismäßig bescheidenen Unterschieden der Aktionskonstanten ein innerer physikalischer Zusammenhang besteht, mag dahingestellt bleiben. Man darf dabei, wie schon früher hervorgehoben worden ist, nicht vergessen, daß es auch eine ganze Anzahl Fälle gibt, in denen bei sterischer Hinderung eine g r o ß e Aktivierungsenergie und eine k l e i n e Aktionskonstante zusammentreffen, wie z. B. bei der alkalischen Verseifung der Ester tertiärer Alkohole und des Bernsteinsäure-esters von trans-*α*-Dekalol, Smp. 49°. Jedenfalls haben die a u f f a l l e n d g r o ß e n Werte der Aktionsenergie und der Aktionskonstanten des cis-*o*-Methylcyclohexanols im Temperaturbereich 50° bis 60° nichts mit einem solchen Zusammenhang zu tun, sondern rühren daher, daß die ARRHENIUSsche Beziehung bei diesen Temperaturen nicht mehr gilt. Daher haben die berechneten Größen nicht mehr die physikalische Bedeutung, die sie in anderen Fällen bei Erfüllung der Beziehung besitzen. Die früher als Ursache für

die Nichterfüllung der ARRHENIUSschen Beziehung vermutete Temperaturabhängigkeit von α, die auf die Änderung der Größe des empfindlichen Bezirks mit der Temperatur zurückgeführt werden sollte, muß freilich aufgegeben werden, nachdem sich beim Cyclohexylphthalat die gleiche Unstimmigkeit in der ARRHENIUSschen Beziehung, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägt, ergeben hat.

Die Beispiele des Cyclohexylphthalats und des cis-*o*-Methylcyclohexylphthalats bei 40° bis 60° bzw. 50° bis 60° lehren, daß gerade in denjenigen Fällen, wo abnorm große Aktivierungsenergie und abnorm große Aktionskonstante zusammentreffen, eine besondere Prüfung über den Geltungsbereich der ARRHENIUSschen Formel vorgenommen werden muß. Wenn diese Formel nicht gilt, so haben, wie früher[1]) ausgeführt wurde, die für q und α errechneten Werte nur die Bedeutung von Rechengrößen, aber keine physikalische Bedeutung. Dafür ist es im Grunde genommen gleichgültig, welches die Ursache der Nichterfüllung der ARRHENIUSschen Beziehung ist — ob, wie früher angenommen und auch weiterhin für bestimmte Fälle denkbar ist, eine Temperaturabhängigkeit der Aktionskonstante besteht, oder ob, wie in den hier untersuchten Beispielen andere Ursachen mehr äußerer Natur, wie möglicherweise eine teilweise kolloide Verteilung, dafür verantwortlich zu machen sind.

Messungen[2]).

Cyclohexylphthalat, Smp. 97°.

40°	50°	60°	70°	80°	90°	98°
Verseifung mit Kalilauge, Geschwindigkeitskonstanten.						
0·0301	0·0655	0·130	0·234	0·409	0·695	
0·0304	0·0649	0·127	0·232	0·409	0·700	
0·0308	0·0647	0·131	0·232	0·406	0·703	
0·0311	0·0651	0·128		0·409	0·694	
	0·0652	0·127	0·233			
0·0306	0·0660	0·127		0·408	0·698	
	0·0648					
		0·128				
	0·0652					
	0·0652 (D)	0·132 (D)	0·245 (D)	0·441 (D)	0·698 (D)	1·05 (D)
	0·0652 (D)	0·128 (D)	0·243 (D)	0·435 (D)	0·722 (D)	1·06 (D)

[1]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 117. Vgl. Liebigs Ann. Chem. **533** (1937) 147.

[2]) Zur Methodik siehe Liebigs Ann. Chem. **533** (1937) 149.

40°	50°	60°	70°	80°	90°	98°
Verseifung mit Natronlauge, Geschwindigkeitskonstanten.						
0·0324	0·0644		0·231	0·409		
0·0329	0·0641		0·232	0·406		
0·0311	0·0639		0·232	0·409		
0·0318	0·0642			0·411		
0·0321	0·0642			0·411		
				0·409		
	0·0663 (K)	0·133 (K)	0·234 (D)			
	0·0662 (K)	0·133 (K)	0·232 (D)			
	0·0662 (D)	0·133 (D)		0·436 (D)	0·720 (D)	1·08 (D)
	0·0648 (D)	0·133 (D)		0·432 (D)	0·737 (D)	1·07 (D)

Die von W. Doll bei 80° gefundenen Werte (D) sind offensichtlich mit einem systematischen Fehler behaftet. Vielfach, allerdings nicht immer, stimmen die zwei von Doll ausgeführten Meßreihen mit denen von I. Schneider überein. Der von Kumetat (K) für das Cyclohexylphathalat mit Natronlauge gefundene Wert ist, obwohl einer der beiden Werte von Doll mit ihm übereinstimmt, zu hoch. Wahrscheinlich stimmt auch das k_{60} für Natronlauge, das von I. Schneider nicht gemessen worden ist, nicht ganz, obwohl vier übereinstimmende Werte dafür vorliegen. Zur Berechnung von Aktivierungsenergie q und Aktionskonstante α wurden nur die Mittelwerte aus den Messungen von I. Schneider benutzt, da diese ein in sich homogenes Zahlenmaterial, bei dessen Zusammentragung alle früheren Erfahrungen berücksichtigt werden konnten, darstellen.

Cyclohexylphthalat, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten.

	q_{KOH}	α_{KOH}	q_{NaOH}	α_{NaOH}
50°/40°	15·19	$1{\cdot}3 \cdot 10^9$	13·92	$1{\cdot}7 \cdot 10^8$
60°/50°	14·41	$3{\cdot}7 \cdot 10^8$		
70°/60°	13·59	$1{\cdot}1 \cdot 10^8$		
80°/70°	13·47	$9{\cdot}0 \cdot 10^7$	13·64	$1{\cdot}1 \cdot 10^8$
90°/80°	13·67	$1{\cdot}2 \cdot 10^8$		
70°/50°	14·01	$2{\cdot}0 \cdot 10^8$	14·09	$2{\cdot}2 \cdot 10^8$
70°/40°	14·43	$3{\cdot}7 \cdot 10^8$	14·06	$2{\cdot}1 \cdot 10^8$
80°/50°	13·84	$1{\cdot}5 \cdot 10^8$	13·98	$1{\cdot}9 \cdot 10^8$

cis-*o*-Methylcyclohexylphthalat, Smp. 106° bis 107°.
Verseifung mit Natronlauge, Geschwindigkeitskonstante.

50°	60°	70°	90°	98°
0·00888	0·0197	0·0395	0·142	
0·00873	0·0195	0·0397	0·138	
0·00881	0·0196	0·0396	0·148	
			0·143	
0·00893 (K)	0·0200 (K)			
0·00904 (K)	0·0199 (K)			0·0226 (D)

trans-*o*-Methylcyclohexylphthalat, Smp. 125°.
Verseifung mit Natronlauge, Geschwindigkeitskonstanten.

50°	60°	70°	90°	98°
0·0180		0·0694	0·237	
0·0178		0·0703	0·237	
0·0179		0·0699	0·239	
			0·235	
			0·237	
0·0185 (K)	0·0347 (K)			
0·0191 (K)	0·0357 (K)			0·360 (D)

cis- und trans-*o*-Methylcyclohexylphthalat, Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten.

	q_{cis}	α_{cis}	q_{trans}	α_{trans}
60°/50°	17·08	$9{\cdot}6 \cdot 10^9$		
70°/60°	15·95	$5{\cdot}8 \cdot 10^8$		
70°/50°	16·53	$1{\cdot}3 \cdot 10^9$	14·99	$2{\cdot}5 \cdot 10^8$
90°/70°	15·88	$5{\cdot}3 \cdot 10^8$	15·10	$3{\cdot}0 \cdot 10^8$

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

Im Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat und deren Verwaltung bei der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 15. Dezember anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekanntgemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1940 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 400 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van 't Hoff-Fonds, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam". Die Bewerbungen müssen vor dem 15. Dezember 1939 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein. Anfragen für Lebensunterhalt oder für die Bezahlung von etwaigen Mitarbeitern können nicht berücksichtigt werden.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung"

F. M. Jaeger, Vorsitzender.

P. E. Verkade, Schriftführer.

Bücherschau.

Georg Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik. 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. XIII, 704 S. 176 Abb. im Text. Geh. 22.—RM., geb. 24.— RM.

Der Joos ist nun schon in dritter Auflage erschienen, diese Tatsache allein ist Empfehlung genug. Es mag aber trotzdem das Verdienst des Verfassers nochmals hervorgehoben werden, daß er eine einbändige Einführung in die ganze theoretische Physik zuwege gebracht hat. In entschlossener Auswahl des Wichtigsten und in gedrängter Formulierung wird der sorgfältige Leser mit Sprache und Grundgedanken der heutigen Physik bekannt gemacht und durch eine Folge ergänzender Aufgaben eingeladen, sie in selbständiger Arbeit zu vertiefen und zu erweitern. Dabei bleibt immer ein Hauch der Frische über dem Buch, einerseits weil die nahe Verbindung zum Experiment bzw. zur Technik spürbar ist, vor allem aber, weil der Verfasser mitten in die heutige Entwicklung hineingegriffen und sich nicht gescheut hat, auch werdende Gebiete der Physik soweit darzustellen, als sich einfache klare Grundlinien abzeichnen lassen. So sind auch gegenüber der zweiten Auflage einige Fortschritte der Kernphysik berücksichtigt: Der Aufbau der Kerne aus Protonen und Neutronen, die Erzeugung künstlich Radioaktiver, einiges über β-Umwandlung und eine Andeutung der Yukawaschen Gedankengänge über das Mesotron sind zugefügt. Unsere jetzt weitgehend abgeklärten Vorstellungen über den Mechanismus der ferromagnetischen Erscheinungen sind in Kürze dargestellt. Es ist selbstverständlich, daß bei einer so gedrängten Darstellung, die sich an manchen Stellen mit Andeutungen begnügen muß, stets Wünsche bezüglich Stoffauswahl und Strenge der Ableitung offen bleiben. Auch der Berichterstatter hat solche, hält es aber für besser, sie beim Verfasser persönlich vorzubringen. Erwähnt sei dagegen noch, daß Herr Joos dazu übergegangen ist, die Makro-Elektrodynamik im Giorgischen Maßsystem darzustellen, das sich nach der Befürwortung durch Pohl und Sommerfeld hoffentlich bald einheitlich durchsetzen wird. *E. Fues.*

R. Mitsche und M. Niessner, Angewandte Metallographie. Leipzig: Verlag J. A. Barth 1939. VIII, 228 S. 234 Abb. im Text. Geh. 17.40 RM., geb. 19.— RM.

Die Anwendung der Metallkunde in den verschiedenen Zweigen der Technik, welche mit Metallen und Legierungen zu tun haben, und das Bedürfnis der betreffenden Kreise, sich je nach ihrer spezielleren Fachrichtung über besondere Teile der Metallkunde zu unterrichten, rechtfertigen Darstellungen, deren Schwerpunkt in bestimmten Teilen der Metallkunde liegt, wogegen andere zurücktreten. Eine solche Darstellung ist die vorliegende. Dieselbe behandelt in leicht verständlicher Form und in begrüßenswerter Beschränkung auf den engen Raum von wenig über 200 Seiten die theoretischen Grundlagen der Metallographie, d. h. in der Hauptsache den Kristallisationsvorgang und die Zustandsdiagramme der 2- und 3-Stofflegierungen. Besondere Abschnitte sind gewidmet den $Fe-C$-Legierungen und den Sonderstählen, der mikroskopischen und — was sehr nützlich erscheint — der mikrochemischen Gefügeuntersuchung. Sehr mit Recht wird der Leser auch in einem besonderen Kapitel mit den praktisch so wichtigen Abweichungen vom

normalen Kristallisationsverlauf infolge fehlenden Gleichgewichtes bekannt gemacht. Allerdings bedürfen die durch Abb. 28 und 31 veranschaulichten Vorstellungen der Verfasser über die Schichtkristallbildung der Revision.

Zur Entwicklung der einzelnen Typen des binären Zustandsdiagrammes beschreiten die Verfasser einen von dem sonst üblichen abweichenden Weg, in dem sie von dem allgemeinen Fall partieller Löslichkeit der Komponenten im flüssigen und im kristallisierten Zustand ausgehen. Damit sieht sich der Lernende sogleich in media re und ist genötigt, sich alle zum Lesen der Zustandsdiagramme notwendigen Begriffe gleich am ersten Beispiel anzueignen. Die späteren, einfacheren Fälle werden ihm dann um so leichter werden. Diesen pädagogischen Plan verfolgen die Verfasser wohl auch, indem sie sich bei den 3-Stoffsystemen, deren Theorie in knapper und anschaulicher Form beschrieben wird, auf ein einziges Realbeispiel beschränken und als solches das ebenso wichtige als komplizierte System *Fe—C—Cr* wählen. Wer dieses Diagramm in allen seinen Einzelheiten wirklich verstanden hat, darf von sich sagen, daß er mit 3-Stoffsystemen umzugehen weiß.

Die auf engem Raum gebotene Fülle des Stoffes, seine innerhalb des beabsichtigten Rahmens glückliche Auswahl sowie die leicht faßliche Darstellung und Erläuterung durch klare, gut ausgewählte Figuren und nicht zuletzt die ausführlichen Literaturnachweise machen das Buch zu einem neuen wertvollen Glied in der Reihe der schon vorhandenen Werke über Metallkunde, das insbesondere dem Gießereifachmann, aber auch dem Angehörigen anderer Fachrichtungen willkommen sein und manche Anregung bereiten wird. *R. Vogel.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen. Teil F II. Lieferung 2. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 223 S. 5 Abb. im Text. Geh. 36.— RM.

Diese Lieferung beendet die Darstellung der analytischen Bestimmung der Fremdmetalle im technischen Eisen, wobei als wichtigere Elemente zu erwähnen sind: *Ti*, *Al*, *Ni*, *Co*. Daran knüpfen sich einige bemerkenswerte Kapitel über physikalisch-analytische Methoden: Polarographie, Spektrographie, Schleiffunken (wobei zu bedauern ist, daß bei dieser praktisch zur raschen Klassifizierung gebräuchlichsten Methode keine Bilder beigefügt sind), magnetische und elektrische Meßmethoden. Den Schluß macht eine Zusammenstellung der Analysennormen in den Hauptkulturländern. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen. Teil C. Lieferung 2. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 280 S. 207 Abb. im Text. 8 Tafeln. Geh. 44.— RM.

Im Rahmen der technologischen Prüfungen des Eisens stellt diese Lieferung eine erschöpfende Monographie über die Messung der Kerbschlagzähigkeit dar, also eines Gebietes, das bei größter Wichtigkeit für Metallhüttenleute, auch für Nichteisenmetalle, für Chemiker an Interesse zurücktritt, da es sich um ein ganz ausgesprochenes Spezialgebiet handelt. Nichtsdestoweniger dürfte sich auch für physikalische Chemiker manches Interessante über den Zusammenhang zwischen Struktur, Kristallitengröße, Walzrichtung usw. und Festigkeit bei verschiedener Beanspruchung verstreut finden. *v. Wartenberg.*

G. Apel und A. von Zeerleder, Aluminiumlegierungen. 1. Ergänzungsband, 1. Teil. (Anhang zu GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium, Teil A.) Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 880 S. Geh. 96.— RM.

Einem Bedürfnis der Technik entsprechend erschienen zu den GMELIN-Bänden *Fe, Al, Mg* und *Pt* Patentsammlungen der Legierungen dieser Metalle. Für *Al* ist bereits eine zweiteilige Sammlung veröffentlicht, zu welcher jetzt der erste Ergänzungsband für die Zeit von Anfang 1935 bis Februar 1938 vorliegt. Für diese Zeit sind überschlagsweise mindestens 20000 Legierungen mit bis zu 13 Zusatzmetallen mit Zusammensetzung, Eigenschaften, Verwendungszweck und Literaturangabe aufgeführt. Angesichts einer solchen, dem Nichtspezialisten überraschend erscheinenden Produktion der Industrie darf man mit Recht sagen, daß eine solche Sammlung den größten Wert haben muß. Für die häufiger in der Praxis vorkommenden Legierungen sind Phantasienamen, Buchstaben oder Ziffern üblich. Auf rund 30 Seiten wird eine vollständige Liste dieser Handelsmarken, nach den Namen alphabetisch geordnet, mit Zusammensetzung und Herstellerangabe gegeben. *v. Wartenberg.*

E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Unter Mitarbeit von zahlreichen Fachgenossen. 107 Bände in 483 Lieferungen. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1939. rd. 95000 S. 4000.— RM.

Dem Referenten liegt die Inhaltsübersicht zu dem „Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden“ vor. Er entnimmt ihm, daß das jetzt abgeschlossene Werk insgesamt 107 Bände in 483 Lieferungen umfaßt; das Mitarbeiterverzeichnis enthält 944 Namen. Es gibt wohl keinen naturwissenschaftlich (im weitesten Sinne) Tätigen, — nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen Welt, — dem das Handbuch nicht aus dieser oder jener Lieferung bekannt geworden ist, und die ihm sicher sehr oft ein nützlicher Helfer wurde.

Der Herausgeber darf zur Vollendung des Handbuches auf das herzlichste beglückwünscht werden. Er hat hier mit zäher Arbeitskraft ein ungeheures Werk vollbracht, alle Methoden der biologischen Forschung geschlossen darstellen zu lassen. Es ist seinem Entwurf und dem Umfang nach sicher ein einmaliges Werk; denn ob jemals wieder ein ähnlicher Versuch gewagt werden wird, ist nicht sehr wahrscheinlich.

Zum Schluß sei auf die Möglichkeit hingewiesen, nicht nur Bände, sondern auch Lieferungen einzeln beziehen zu können. Die Lieferung 483 mit Gesamt-Inhaltsübersicht, Stichwort- und Mitarbeiterverzeichnis (XV und 324 S.; geh. 23.— RM., Halbleder 27.— RM.) gibt die gewünschte Übersicht.

Lohmann.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.